



Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne
w inżynierii materiałowej

Theoretical and application issues
in materials science engineering

redakcja
Mariusz Walczak
Mirosław Szala

MONOGRAFIE

Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w inżynierii materiałowej

Theoretical and application issues in materials
science engineering

Monografie – Politechnika Lubelska



Politechnika Lubelska
Wydział Mechaniczny
ul. Nadbystrzycka 36
20-618 LUBLIN

Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w inżynierii materiałowej

Theoretical and application issues in materials
science engineering

redakcja

Mariusz Walczak

Mirosław Szala



Politechnika Lubelska

Lublin 2014

Recenzenci:

prof. dr hab. Barbara Surowska
dr hab. Krzysztof Grzywnowicz
dr hab. Tadeusz Hejwowski
dr hab. Izabella Jastrzębska
dr hab. inż. Grzegorz Koralewski
dr hab. Zenon Łotowski
dr hab. inż. Michał Szota

Wszystkie opublikowane artykuły zostały pozytywnie zrecenzowane

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2014

ISBN 978-83-7947-017-4

Wydawca: Politechnika Lubelska
ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin
Realizacja: Biblioteka Politechniki Lubelskiej
Ośrodek ds. Wydawnictw i Biblioteki Cyfrowej
ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin
tel. (81) 538-46-59, email: wydawca@pollub.pl
www.biblioteka.pollub.pl
Druk: TOP Agencja Reklamowa Agnieszka Łuczak
www.agencjatorp.pl

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL www.bc.pollub.pl
Nakład: 50 egz.

SPIS TRESCI

Zastosowanie polimerów z odwzorowanymi cząsteczkami lub jonami do tworzenia powłok na nanocząstkach magnetycznych	6
<i>Marcin Marculewicz, Łukasz Koliński, Agnieszka Z. Wilczewska</i>	
Zastosowanie kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej RAFT/MADIX do syntezy wybranych polimerów	15
<i>Katarzyna Półtorak, Karolina Osuch, Karolina H. Markiewicz, Agnieszka Z. Wilczewska</i>	
Wybrane właściwości modyfikowanych powierzchni tytanu	27
<i>Piotr Bożek, Mariusz Walczak, Mirosław Szala</i>	
Adhezja powłok biopolimerowych do powierzchni tytanu.....	41
<i>Justyna Gleń, Krzysztof Pałka</i>	
Badania mikrostrukturalne powłoki cermetalowej wytworzonej metodą natryskiwania cieplnego.....	53
<i>Iwona Lenart, Mirosław Szala</i>	
Biomateriały w chirurgii naczyniowej.....	68
<i>Anita Swatek, Monika Osińska-Jaroszuk</i>	
Wpływ udziału dodatku przetopu na strukturę i twardość stomatologicznego stopu kobaltu	81
<i>Daniel Łukasik, Mariusz Walczak, Mirosław Szala</i>	
Badania strukturalne elementu zacisku hamulcowego	94
<i>Klaudia Klimaszewska, Oskar Moraczyński, Kamila Zdrodowska, Mirosław Szala</i>	
Struktura odlewniczych stopów magnezu.....	109
<i>Tatiana Kosińska, Bartłomiej Dybowski, Andrzej Kielbus</i>	
Indeks autorów	126

Zastosowanie polimerów z odwzorowanymi cząsteczkami lub jonami do tworzenia powłok na nanocząstkach magnetycznych

1. Wstęp

Przedmiotem pracy jest przedstawienie koncepcji oraz potencjalnego zastosowania kompozytów polimerów odwzorowanych molekularnie (MIP, *Moleculary Imprinted Polymers*) z nanocząstkami magnetycznymi (MNP, *Magnetic NanoParticles*). Połączenie to realizowane jest poprzez syntezę na nanocząstkach magnetycznych, stanowiących rdzeń, powłok polimerowych z odwzorowanymi cząsteczkami organicznymi lub jonami metali.

Do nanocząstek magnetycznych zaliczamy tlenki żelaza np. Fe_3O_4 , meghemit, magnetyt, nanocząstki ferrytów np. CoFe_2O_4 , jak również nanocząstki stopów np. żelaza i kobaltu czy FePt, FePd, CoPt [1].

2. Charakterystyka MNP

Nanocząstki magnetyczne charakteryzują się małymi rozmiarami. Ich wielkość znajduje się w przedziale od 5 do 100 nm. Same MNP nie wykazują właściwości magnetycznych. Takie właściwości obserwowane są dopiero po aglomeracji, kiedy dochodzi do sumowania momentów magnetycznych nanocząstek, w zewnętrznym polu magnetycznym. Zjawisko to nazywane jest superparamagnetyzmem. Właściwość superparamagnetyzmu wykorzystywania jest w technice separacji magnetycznej, która pozwala na oddzielenie części magnetycznej od części niemagnetycznej mieszaniny za pomocą przyłożonego, zewnętrznego pola magnetycznego. Nanocząstki magnetyczne tlenków żelaza są nietrwałe w środowisku zarówno kwasowym jak i zasadowym oraz niebiokompatybilne z organizmami żywymi. W celu zwiększenia trwałości i aplikacyjności nanocząstki pokrywa się różnymi rodzajami powłok [2].

¹ Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologiczno-Chemiczny, Koło Naukowe Chemików, ul. Hurtowa 1, 15-433 Białystok, <http://biol-chem.uwb.edu.pl>

² Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologiczno-Chemiczny, Koło Naukowe Chemików, ul. Hurtowa 1, 15-433 Białystok, <http://biol-chem.uwb.edu.pl>, e-mail: lukaszkolinski1990@gmail.com

³ Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologiczno-Chemiczny, Instytut Chemii, ul. Hurtowa 1, 15-433 Białystok, <http://biol-chem.uwb.edu.pl>

3. Powłoki na MNP

3.1. Podział stosowanych powłok

Wyróżnić można dwa rodzaje stosowanych powłok: nieorganiczne i organiczne. Do powłok nieorganicznych zaliczamy powłoki krzemionkowe i metaliczne (np. złote). Powłoki organiczne mogą być tworzone przez dendrymery, chitosan oraz polimery (np. polimery monomerów winylowych, poli(glikol etylenowy) i inne). Zaletami tworzenia powłok są: zwiększenie stabilności MNP w środowisku wodnym zarówno kwasowym jak i zasadowym, odporność na utlenianie, odporność termiczna, zwiększenie powierzchni aktywnej, jak również możliwość modyfikacji powierzchni przez wprowadzenie różnych grup funkcyjnych. Powłoka polimerowa zmniejsza również aglomerację nanocząstek, a jej grubość można modyfikować poprzez odpowiednie dobranie warunków syntezy [3,4].

3.2. Charakterystyka powłok z polimerami odwzorowanymi molekularnie (MIP)

Jednym z rodzajów powłok polimerowych są powłoki z polimerami odwzorowanymi molekularnie (MIP). MIP to syntetyczne polimery z wysoko specyficznymi zdolnościami do rozpoznawania cząsteczek docelowych. Tworzenie takich materiałów przebiega w kilku etapach.

Pierwszy polega na łączeniu monomeru funkcyjnego z cząsteczką odwzorowywaną (analitem). Może być to realizowane poprzez tworzenie wiązań kowalencyjnych lub kompleksowanie (wiązania koordynacyjne, jonowe, wodorowe, van der Waalsa-Londona) z odwzorowaną cząsteczką lub jodem metalu. Analit – jego budowa i reaktywność – ma ogromne znaczenie w przygotowaniu MIP. Powinien być on obojętny chemicznie w stosunku do stosowanych monomerów funkcyjnych i sieciujących. Musi być trwały w warunkach polimeryzacji – nie może uczestniczyć w procesach rodnikowych. Powinien dobrze ekstrahować się z matrycy polimerowej (kompleksy nie mogą być zbyt trwałe).

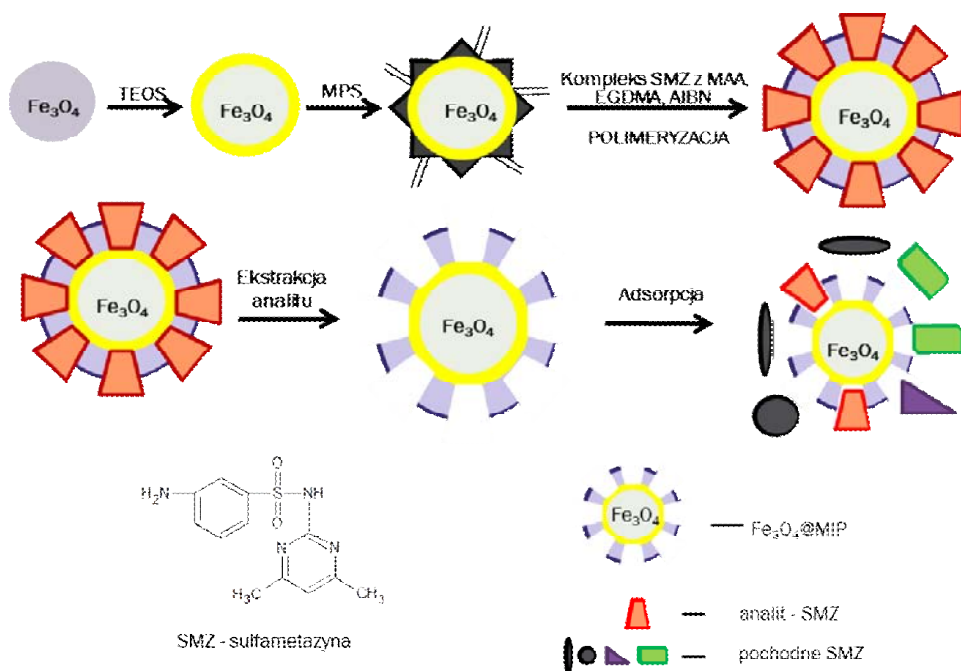
Kolejnym krokiem jest dodanie monomeru sieciującego, którego zadaniem jest stworzenie, w wyniku polimeryzacji z monomerem funkcyjnym, trwałej, przestrzennej sieci polimerowej. Po zakończeniu polimeryzacji powstaje matryca, w której analit (cząsteczka odwzorowana) wbudowany jest w polimer. Następnym etapem jest ekstrakcja analitu z polimeru. W jej wyniku w matrycy polimerowej powstają miejsca aktywne – puste przestrzenie, które odwzorowują cząsteczkę lub jon metalu, pod względem wielkości i kształtu. Ekstrakcja powinna doprowadzić do całkowitego usunięcia analitu bez uszkodzeń matrycy polimerowej.

Po zakończeniu ekstrakcji uzyskuje się polimer z „pustymi miejscami”, tzw. miejscami aktywnymi, które są kompatybilne pod względem rozmiaru

i kształtu do odwzorowywanej cząsteczki. Tak uzyskane polimery są gotowe do zastosowania np. do izolacji lub zateżenia analitów, nawet ze złożonych mieszanin [5].

3.3. Otrzymywanie MNP@MIP

Synteza polimerów odwzorowanych molekularnie na nanocząstkach magnetycznych składa się również z kilku etapów. Schemat przykładowej syntezy (nanocząstki z odwzorowanymi cząsteczkami sulfonamidu – sulfametazyny (SMZ)) przedstawiono poniżej:



Rys. 1. Synteza MIP z cząsteczkami sulfametazyny na MNP

Rdzeniem magnetycznym był Fe_3O_4 , otrzymany w wyniku reakcji uwodnionych chlorków żelaza(II) i żelaza(III) w wodno-amoniakalnym roztworze [6] (Fe_3O_4 jest mieszaniną tlenków żelaza(II) - FeO oraz żelaza(III) – Fe_2O_3). Pierwszą powłoką była otoczka uzyskana w wyniku polikondensacji tetraetoksylanu (TEOS), którą zmodyfikowano przez wprowadzenie wiązań winylowych (polikondensacja Fe_3O_4 @ SiO_2 z metakryloksypropylo-trimetoksylanem - MPS). Sulfametazynę poddano kompleksowaniu z kwasem metakrylowym (monomer funkcyjny). Do tak przygotowanego kompleksu dodano zmodyfikowane grupami winylowymi MNP, monomer sieciujący –

dimetakrylan glikolu etylenowego (EGDMA) oraz inicjator – azobis(izobutyronitryl) (AIBN). Mieszaninę ogrzewano. W wyniku polimeryzacji, monomerów funkcyjnego, sieciującego oraz wiązań winylowych znajdujących się na powierzchni Fe_3O_4 , powstała powłoka MIP.

Kolejnym etapem była ekstrakcja, która prowadziła do usunięcia SMZ z matrycy polimerowej. W ten sposób uzyskano na zewnętrznej powłoce nanocząstek magnetycznych miejsca aktywne, komplementarne pod względem wielkości i kształtu z cząsteczkami sulfametazyny. Wykazano także, iż tak przygotowane nanocząstki charakteryzowały się dużą selektywnością w stosunku do sulfametazyny. Zaletą zastosowania rdzeni magnetycznych, było łatwe wydzielenie SMZ w mieszaniny zawierającej inne pochodne sulfonamidów, czego dokonano w wyniku separacji magnetycznej.

4. Zastosowanie MNP@MIP

4.1. Przykłady zastosowań

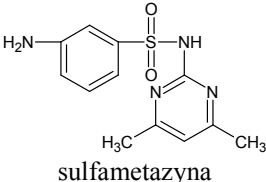
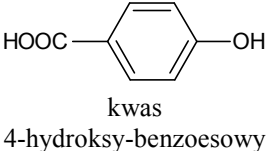
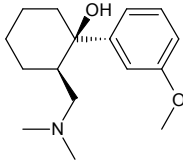
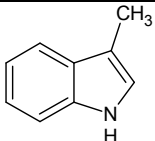
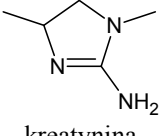
Zagadnienie otrzymywania i badania właściwości kompozytowych układów zawierających w swojej strukturze, stanowiące rdzeń – nanocząstki magnetyczne i jako powłokę – polimery odwzorowane molekularnie – budzi zainteresowanie wielu badaczy. W tej pracy przedstawione i omówione zostaną wybrane zastosowania nanostruktur posiadających rdzeń zbudowany z tlenków żelaza – magnetytu lub maghamitu.

Przykłady zastosowania MNP@MIP:

- chemiczna/biochemiczna separacja – np. zatężanie i wydzielenie sulfametazyny [7], izolacja DNA [8];
- synteza leków, transport substancji aktywnych – np. tadalafil [9] i estron [10];
- biosensory – np. wykrywanie i wydzielenie albuminy z roztworów wodnych (osocze krwi) [11];
- izolacja i rozdział komórek – np. izolacja komórek nowotworowych [12];
- adsorpcja i izolacja toksycznych jonów metali – np. izolacja jonów: Cu^{2+} , Cd^{2+} [13].

Skład chemiczny powłoki, w szczególności rodzaj zastosowanych do jej otrzymywania, w wyniku polimeryzacji lub polikondensacji, monomerów, jak również rodzaj odwzorowanej cząsteczki lub jonu przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Przykłady zastosowań MNP@MIP

Rdzeń magnetyczny@ rodzaj otoczki	Zastosowanie	Odwzorowana cząsteczka/ion	Ref
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PMAA}/$ $/\text{PEGDMA}$	Zatężanie i wyzdzielanie sulfametyzyny	 sulfametyzyna	7
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MPS}/$ $/\text{P(4-VP)}/\text{PEGDMA}$	Separacja kwasów benzoesowych z roztworów wodnych	 kwas 4-hydroksy-benzoesowy	14
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{MPS}/$ $/\text{PAA}/\text{PEGDMA}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{MPS}/$ $/\text{PMAA}/\text{PEGDMA}$	Wykrywanie estrogenów w mleku w proszku	estradiol estron estriol	15
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PAI}/$ $/\text{PEGDMA}$	Wykrywanie tramadolu w próbkach moczu	 tramadol	16
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PMAA}/$ $/\text{PEGDMA}$	Selektywna adsorbcja 3-metyloindolu z roztworów	 3-metyloindol	17
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PANI}$	Monitorowanie stanu nerek - kreatynina w próbkach moczu	 kreatynina	18
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$	Wykrywanie i separacja hemoglobiny bydłcej	hemoglobina bydłca	19

MPS: metakryloksyloksypropylotrimetoksylian, P(4-VP): poli(4-winylopirydyna), PEGDMA: poli(dimetakrylan glikolu etylenowego), PAI: poli(1-(2-aminoetylo)-1H-pirol-2,5-dion), PMAA: poli(kwas metakrylowy), PANI: polianilina, PAA: poliakrylamid, PDA: polidopamina.

Do budowy powłok polimerowych stosowanych jest wiele polimerów. Można otrzymać powłoki: silanowe, silanowe modyfikowane polimerami winylowymi lub powłoki polimerów kondensacyjnych. Powłoki silanowe (krzemianowe) uzyskiwano w wyniku polikondensacji alkilokrzemianów. Do polimeryzacji rodnikowej wykorzystywano monomery funkcyjne, np.: kwas metakrylowy, akrylamid, winylopirydynę, które miały za zadanie kompleksowanie cząsteczki odwzorowywanej oraz monomery sieciujące, jak dimetakrylan glikolu etylenowego, które wpływały na trwałość powłoki. Kompleksujące powłoki polikondensacyjne uzyskiwano również w wyniku polikondensacji aniliny czy dopaminy (tabela 1).

4.2. Zalety i wady MNP@MIP

Modyfikacja powierzchni nanocząstek magnetycznych przez polimery z odwzorowanymi cząsteczkami organicznymi lub jonami metali pozwala na wykorzystanie zalet posiadania magnetycznego rdzenia (np. separacja magnetyczna) i otoczki polimerowej (np. sorpcja specyficzna).

Zaletami stosowania MNP@MIP są:

- szybka i łatwa izolacja części magnetycznej od niemagnetycznej (separacja magnetyczna) [4];
- ograniczenie ilości rozpuszczalników używanych do oczyszczania mieszaniny poreakcyjnej z nadmiaru reagentów i produktów ubocznych;
- możliwość dostarczenia leku bezpośrednio w miejsce zmienione chorobowo za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego (Controlled Drug Delivery System, CDDS) [1, 11];
- zmniejszenie ilości leku jaką trzeba zastosować do terapii np. nowotworowej (CDDS) [10];
- możliwość pracy ze złożonymi układami/matrycami (sorpcja specyficzna);
- łatwiejsze usuwanie analitu z powierzchni nanocząstki, w porównaniu z klasyczną technologią MIP, gdzie po polimeryzacji odwzorowana cząsteczka, znajduje się w całej objętości ziarna polimerowego;
- wielokrotne stosowanie MNP@MIP – ekstrakcja analitu pozwala na regenerację sorbentu.

Wadami MNP@MIP są:

- konieczność zastosowania dużych ilości czystego wzorca do syntezy powłoki odwzorowanej molekularnie [20],
- ewentualne błędy podczas ekstrakcji (wady charakterystyczne dla polimerów odwzorowanych molekularnie), takie jak:
 - * niekompletne usunięcie analitu związane z niemożnością wnikięcia eluentu do wnętrza polimeru,

- * pęknięcie (uszkodzenie) matrycy (miejsca aktywnego) podczas usuwania analitu, w wyniku nieprawidłowego przeprowadzenia procesu ekstrakcji,
- * zapadnięcie się matrycy po usunięciu analitu - następuje zmniejszenie ilości miejsc aktywnych w matrycy polimerowej,
- * zniekształcenie miejsca aktywnego, co prowadzi do zmiany położenia grup funkcyjnych i zmniejszenia selektywności polimeru [5],
- trudności w syntezie powłok, w których odwzorowane mają być cząsteczki związków trudnorozpuszczalnych oraz takich, w których występują stosunkowo niestabilne konformacje trójwymiarowe [21].

5. Podsumowanie

W niniejszej pracy przedstawione zostały tylko niektóre spośród wielu zastosowań nanocząstek magnetycznych z powłokami polimerowymi. Publikowane są prace, w których znaleźć można opracowania nowych metod otrzymywania, charakteryzacji kompozytowych nanostruktur oraz wykorzystania możliwości, jakie daje połączenie nanocząstek magnetycznych z polimerami odwzorowanymi molekularnie (MIP@MNP).

Z pewnością jest to temat wciąż pozostawiający wielkie pole do zagospodarowania. Chemia, biologia, medycyna - już teraz wykorzystują opisane wyżej technologie. Należy jednak pamiętać, że wciąż prowadzone są badania, dzięki którym nanocząstki magnetyczne z powłokami polimerowymi mogą usprawnić działania w wielu kolejnych dziedzinach nauki. Kolejnym zagadnieniem, które powinno być brane pod uwagę to względy bezpieczeństwa związane ze stosowaniem tak małych struktur.

Literatura

1. A. Z. Wilczewska, K. Niemirowicz, K. H. Markiewicz, H. Car, *Nanoparticles as drug delivery systems*, Pharmacological Reports, 2012, 64.
2. B. Issa, I. M. Obaidat, B. A. Albiss, Y. Haik, *Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications*, International Journal of Molecular Sciences, 2013, 14.
3. Y. Lv, T. Tan, F. Svec, *Molecular imprinting of proteins in polymers attached to the surface of nanomaterials for selective recognition of biomacromolecules*, Biotechnology Advances, 2013, 31.
4. R. G. Chaudhuri, S. Paria, *Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications*, Chemical Reviews, 2012, 112.
5. G. Wulff, *Molecular Imprinting in Cross-Linked Materials with the Aid of Molecular Templates-A Way towards Artificial Antibodies*, Angewandte Chemie International Edition, 1995, 34.
6. R. Massart, *Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media*, IEEE Trans. Mag, 1981.

7. X. Konga, R. Gaoa, X. Hea, L. Chena, Y. Zhanga, *Synthesis and characterization of the core-shell magnetic molecularly imprinted polymers (Fe₃O₄@MIPs) adsorbents for effective extraction and determination of sulfonamides in the poultry feed*, Journal of Chromatography A, 2012, 1245.
8. H. Chen, Z. Zhang, L. Luo, S. Yao, *Surface-imprinted chitosan-coated magnetic nanoparticles modified multi-walled carbon nanotubes biosensor for detection of bovine serum albumin*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 163.
9. Y. Li, M. Ding, S. Wang, R. Wang, X. Wu, T. Wen, L. Yuan, P. Dai, Y. Lin, X. Zhou, *Preparation of Imprinted Polymers at Surface of Magnetic Nanoparticles for the Selective Extraction of Tadalafil from Medicines*, ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3.
10. X. Wanga, L. Wanga, X. Hea, Y. Zhanga, L. Chena, *A molecularly imprinted polymer-coated nanocomposite of magnetic nanoparticles for estrone recognition*, Talanta, 2009, 78.
11. A. Wu, J. Jia, S. Luan, *Amphiphilic PMMA/PEI core-shell nanoparticles as polymeric adsorbents to remove heavy metal pollutants*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 384.
12. Z. Saiyed, S. Telang, C. Ramchand, *Application of magnetic techniques in the field of drug discovery and biomedicine*, BioMagnetic Research and Technology, 2003, 1.
13. Y. Pan, X. Du, F. Zhao, B. Xu, *Magnetic nanoparticles for the manipulation of proteins and cells*, Chemical Society Reviews, 2012, 41.
14. S. Shi, J. Guo, Q. You, X. Chen, Y. Zhang, *Selective and simultaneous extraction and determination of hydroxybenzoic acids in aqueous solution by magnetic molecularly imprinted polymers*, Chemical Engineering Journal, 2014, 243.
15. H. Lan, N. Ganb, D. Pan, F. Hua, T. Li, N. Long, L. Qiao, *An automated solid-phase microextraction method based on magnetic molecularly imprinted polymer as fiber coating for detection of trace estrogens in milk powder*, Journal of Chromatography A, 2014, 1331.
16. T. Madrakian, A. Afkhami, H. Mahmood-Kashani, M. Ahmadi, *Superparamagnetic surface molecularly imprinted nanoparticles for sensitive solid-phase extraction of tramadol from urine samples*, Talanta, 2013, 105.
17. D. Niu, Z. Zhou, W. Yang, Y. Li, L. Xia, B. Jiang, W. Xu, W. Huang, T. Zhu, *Preparation and Characterization of Magnetic Molecularly Imprinted Polymers for Selective Recognition of 3-Methylindole*, Journal of Applied Polymer Science 2013.
18. T. Wen, W. Zhu, C. Xue, J. Wu, Q. Han, X. Wang, X. Zhou, H. Jiang, *Novel electrochemical sensing platform based on magnetic field-induced self-assembly of Fe₃O₄@Polyaniline nanoparticles for clinical detection of creatinine*, Biosensor and Bioelectronics, 2014, 56.
19. X. Jia, M. Xu, Y. Wang, D. Ran, S. Yang, M. Zhang, *Polydopamine-based molecular imprinting on silica-modified magnetic nanoparticles for recognition and separation of bovine hemoglobin*, Analyst, 2013, 138.
20. P. K. Owens, L. Karlsson, E. S. M. Lutz, L. I. Andersson, *Molecular imprinting for bio- and pharmaceutical analysis*, Trends in analytical chemistry, 1999, 18.
21. A. Bossi, F. Bonini, A. P. F. Turner, S. A. Piletsky, *Molecularly imprinted polymers for the recognition of proteins: The state of the art*, Biosensors and Bioelectronics, 2007, 22.

Zastosowanie polimerów z odwzorowanymi cząsteczkami lub jonami do tworzenia powłok na nanocząstkach magnetycznych

Streszczenie

Nanocząstki magnetyczne (Magnetic Nanoparticles) z powłokami polimerowymi MIP (Molecularly Imprinted Polymers) to otrzymane stosunkowo niedawno nowoczesne materiały o unikalnych właściwościach. Mogą one znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach, takich jak ochrona środowiska, medycyna czy chemia. Podstawę ich budowy stanowią posiadający właściwości magnetyczne rdzeń otoczony specjalnie zaprojektowaną i zsyntezowaną powłoką polimerową (matrycą). W powłoce tej mogą zostać odwzorowane cząsteczki związków chemicznych lub jony metali. Po ich usunięciu, w matrycy uzyskuje się miejsca, które „pamiętają” ich kształt i rozmiar. Takie układy można porównać do zabawki dziecięcej, w której należało dopasować odpowiednie klocki do odpowiedniej formy. Formą jest powłoka, a pasującym do niej klockiem – cząsteczka lub jon.

Celem prezentacji będzie przedstawienie sposobów otrzymywania takich układów. Omówione zostaną rodzaje stosowanych rdzeni magnetycznych wraz z obecnymi na nich otoczkami polimerowymi zaprojektowanymi w taki sposób, aby zapewnić układowi jak największą trwałość i odporność oraz selektywność w stosunku do odwzorowanej cząsteczki lub jonu. Przedstawione zostaną również zastosowania MIP na MNP.

Application of molecularly/ion imprinted polymers to shell formation on magnetic nanoparticles

Abstract

Magnetic Nanoparticles (MNP) with Molecularly Imprinted Polymers (MIP) on their surface are relatively recently obtained, modern materials with unique properties. They can be applied in many fields such as environmental protection, medicine and chemistry. The base of their construction is magnetic core coating by a specially designed and synthesized polymeric shell (matrix). Various organic compounds or metal ions can be imprinted in the polymeric phase. After their removal, places that can "remember" their shape and size in the polymeric matrix are obtained. Such systems are like children's toys - that one, when you have to match a block to appropriate form. Form is a shell and matching block - a molecule or ion.

The presentation will be focused on the such systems obtaining methods. Different types of magnetic cores as well as applied polymer coatings which are designed to ensure the greatest possible stability for the arrangement, resistant and selectivity for the imprinted molecule or ion will be presented. Few examples of wide range of applications of MIP on MNP will be shown.

Katarzyna Półtorak¹, Karolina Osuch², Karolina H. Markiewicz³,
Agnieszka Z. Wilczewska⁴

Zastosowanie kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej RAFT/MADIX do syntezy wybranych polimerów

1. Wstęp

Polimeryzacja rodnikowa (RP) to metoda stworzona do otrzymywania materiałów polimerowych o różnych właściwościach i praktycznych zastosowaniach. Klasyczna polimeryzacja rodnikowa składa się z trzech etapów, do których zalicza się inicjację, propagację i terminację. W etapie inicjowania dochodzi do utworzenia wolnego rodnika na atomie węgla cząsteczki monomeru. Czynniki umożliwiającymi zainicjowanie polimeryzacji mogą być wolne rodniki powstające w wyniku rozkładu inicjatorów, energia cieplna, promienie UV, X lub γ , a także ultradźwięki. W etapie propagacji następuje wzrost łańcucha polimerowego, który polega na przyłączaniu się kolejnych cząsteczek monomeru do utworzonego podczas inicjacji wolnego rodnika. Terminacja, czyli zakończenie wzrostu łańcucha może nastąpić poprzez rekombinację lub dysproporcjonowanie. Rekombinacja polega na połączeniu dwóch makrorodników lub makrorodnika z rodnikiem pochodzącym z rozpadu inicjatora. Dysproporcjonowanie to proces zachodzący pomiędzy rosnącymi łańcuchami prowadzący do powstania dwóch produktów reakcji nasyconego i nienasyconego (rys. 1) [1].

Tradycyjna polimeryzacja rodnikowa nie pozwala kontrolować ciężaru cząsteczkowego końcowego polimeru. Duża ilość inicjatora powoduje wprawdzie powstawanie krótszych łańcuchów, ale rozrzut mas cząsteczkowych, a co za tym idzie współczynnik polidispersyjności (M_w/M_n , PDI) pozostaje wysoki (wyższy niż 1,5). Reakcje terminacji makrorodników są procesami nieodwracalnymi. Prowadzą one do otrzymania tzw. „martwego” polimeru. Ponowny wzrost łańcucha, po dodaniu kolejnej porcji monomeru jest niemożliwy.

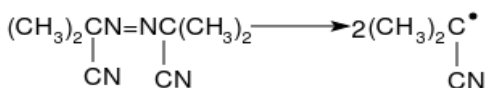
¹ Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologiczno-Chemiczny, Instytut Chemii, ul. Hurtowa 1, 15-433 Białystok, <http://biol-chem.uwb.edu.pl>

² Email: karolina.j.osuch@gmail.com, Środowiskowe Koło Naukowe „Enviro”, Wydział Biologiczno – Chemiczny Uniwersytet w Białymstoku

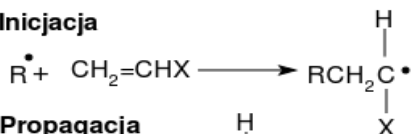
³ Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologiczno-Chemiczny, Instytut Chemii, ul. Hurtowa 1, 15-433 Białystok, <http://biol-chem.uwb.edu.pl>

⁴ Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologiczno-Chemiczny, Instytut Chemii, ul. Hurtowa 1, 15-433 Białystok, <http://biol-chem.uwb.edu.pl>

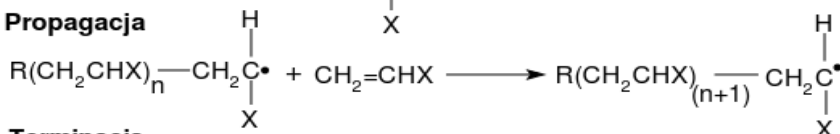
Generowanie rodników



Inicjacja

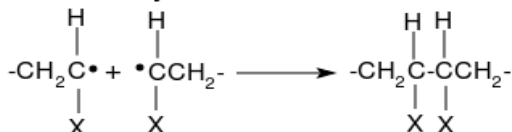


Propagacja

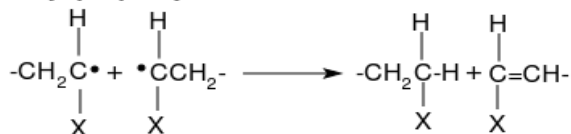


Terminacja

rekombinacja



dysproporcjonowanie



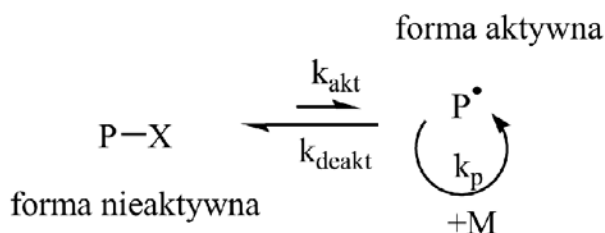
Rys. 1. Mechanizm polimeryzacji rodnikowej [1]

W ostatnich latach rozwinięto nowe metody polimeryzacji, pozwalające na przewyższenie ograniczeń napotykaných podczas przeprowadzania tradycyjnych reakcji polimeryzacji. Nowe sposoby pozwalają efektywnie kontrolować masę molową oraz polidispersyjność syntezowanych polimerów, a także otrzymywać zróżnicowane architektonicznie struktury polimerowe. Grupy terminujące łańcucha są nadal aktywne pomimo całkowitego przereagowania monomeru. Wprowadzanie do układu nowej porcji monomeru i inicjatora powoduje dalszy wzrost łańcucha polimerowego. Dodatek innego monomeru pozwala na otrzymanie kopolimeru blokowego. Taki proces nazywany jest kontrolowaną „żyjącą” lub „pseudożyjącą” polimeryzacją rodnikową, a polimery „żyjącymi”.

Mechanizm kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej (*Controlled Radical Polymerization, CRP*) oparty jest na dwóch głównych zasadach. Pierwszą z nich jest inicjacja, która powinna być odpowiednio szybka, by zapewnić jednakowy wzrost wszystkim łańcuchom. Ponadto jej wydajność ma duże znaczenie, gdyż od

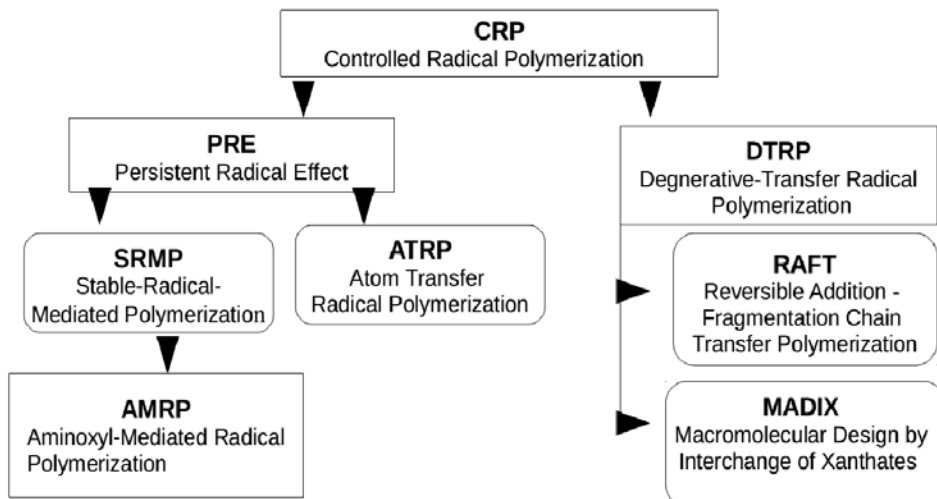
niej zależy ilość zainicjowanych łańcuchów. Jeśli etap inicjacji zachodzi szybko, reakcje przeniesienia łańcucha są nieobecne, a proces terminacji pomijalny, wówczas liczba wzrastających łańcuchów jest stała i ściśle proporcjonalna do stężenia początkowego inicjatora.

W trakcie reakcji ustala się równowaga dynamiczna pomiędzy polimerem aktywnym, a nieaktywnym („uśpionym”), przesunięta na korzyść tego drugiego (rys. 2). W warunkach umożliwiających osiągnięcie takiej równowagi chwilowe stężenie wolnych rodników jest bardzo niskie, dzięki czemu możliwość spotkania dwóch rodników prowadzących do otrzymywania produktów ubocznych, jest bardzo ograniczona [2].



Rys. 2. Równowaga między formą aktywną a nieaktywną łańcucha polimerowego w etapie propagacji [3]

2. Metody kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej

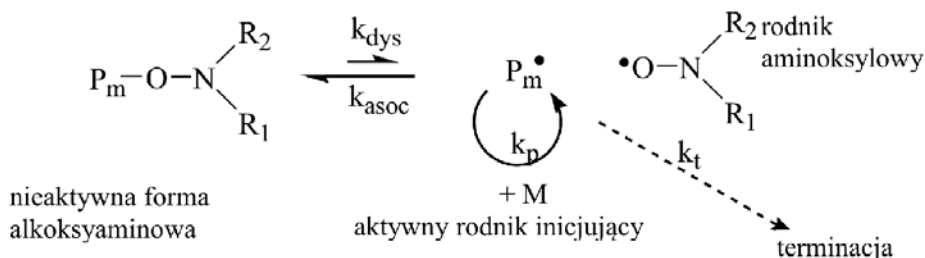


Rys. 3. Podział metod kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej [4]

Do najważniejszych metod kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej należą: DTRP, czyli polimeryzacja rodnikowa z degeneratywnym przeniesieniem

łańcucha, wśród niej RAFT (polimeryzacja poprzez odwracalną addycję-fragmentację łańcucha) oraz MADIX (polimeryzacja za pomocą ditiowęglanów, dawniej ksantogenianów); metody polimeryzacji wykorzystujące efekt stabilnych rodników (PRE), wśród których wyróżnić należy ATRP (rodnikową polimeryzację przeniesienia atomu) oraz SRMP (polimeryzację przy pomocy trwałych rodników) (rys. 3).

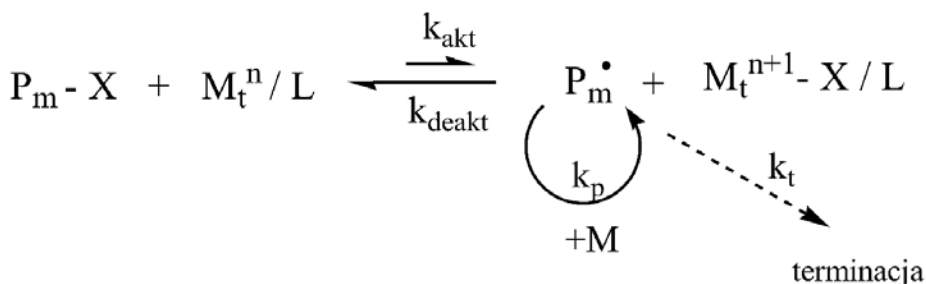
Metody SRMP należą do najstarszych metod kontrolowanej polimeryzacji, a najważniejszą spośród nich jest polimeryzacja za pomocą rodników aminoksylowych (AMRP). Kontrola reakcji w AMRP osiągana jest dzięki dynamicznej równowadze pomiędzy nieaktywnymi cząsteczkami alkoksyaminowymi oraz pierwotnymi rodnikami (rys. 4). Równowaga ta przesunięta jest w stronę nieaktywnej formy alkoksyaminowej, dzięki czemu stężenie formy aktywnej jest niskie, ograniczając możliwość terminacji łańcucha polimerowego [5].



Rys. 4. Ogólny mechanizm polimeryzacji z udziałem trwałych rodników [5]

Oprócz rodników aminoksylowych w SRMP stosuje się także rodniki związków triazolinylowych, werdazylowych, związków z grupą azoksyłową, grupą boroksyłową, termolabilne alkanoy oraz związki metaloorganiczne Co, Os, Fe, Mo.

Polimeryzacja ATRP wykorzystuje równowagę pomiędzy łańcuchami aktywnymi (P_m^\bullet , o niskim stężeniu) oraz nieaktywnymi ($\text{P}_m\text{-X}$, o znacznie wyższym stężeniu), która osiągnięta jest dzięki zastosowaniu katalizatora metaloorganicznego (kompleks metalu przejściowego, M_t^n/L) [6]. W trakcie reakcji atom metalu kompleksu (M_t^n) ulega utlenieniu po przyłączeniu atomu halogenu (X) uwolnionego z nieaktywnej formy polimeru (rys. 5).



Rys. 5. Mechanizm polimeryzacji z przeniesieniem atomu [7]

Główna różnica między mechanizmem SRMP i ATRP polega na tym, że w pierwszym przypadku reaktywność jest podyktowana siłą wiązania metal-alkil w drugim natomiast siłą wiązań metal-halogenek i alkil-halogenek [8].

Polimeryzacja DTRP polega na aktywacji i deaktywacji końca łańcucha poprzez dołączenie i odłączenie odpowiedniej grupy funkcyjnej. Polimeryzacja RAFT/MADIX, która jest jedną z metod DTRP zostanie szczegółowo omówiona w kolejnym rozdziale.

3. Polimeryzacja poprzez odwracalną addycję-fragmentację łańcucha (RAFT). Polimeryzacja za pomocą ditiowęglianów/ksantogenianów (MADIX)

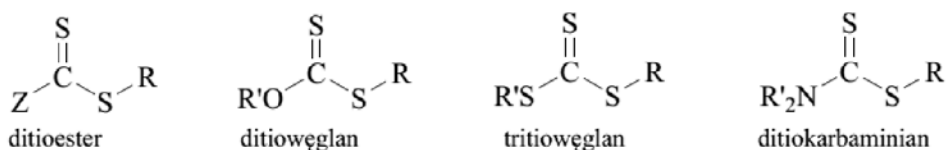
Polimeryzacja RAFT należy do metod kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej pozwalającej na otrzymanie polimerów o ściśle zdefiniowanej strukturze, tj. o określonej i kontrolowanej masie molowej oraz polidispersyjności mieszczącej się w wąskim przedziale (zazwyczaj w okolicach 1). Czynniki kontroli polimeryzacji są w tym przypadku ditiostry lub karbaminiany, które w sposób odwracalny przyłączają się i odłączają od końca łańcucha w procesie propagacji.

Z uwagi na „żyjący” charakter polimeryzacji RAFT, czyli możliwość ponownej aktywacji i wzrostu łańcucha, można otrzymywać kopolimery blokowe. Reakcje nieodwracalnej terminacji łańcucha są nieuniknione, jednak w stosunku do klasycznej polimeryzacji rodnikowej mają one znikomy wpływ na uzyskany produkt.

Polimeryzacja przy pomocy ditiowęglianów (MADIX) jest jednym z rodzajów RAFT. Mechanizm tej metody nie różni się od polimeryzacji przy udziale ditiostry czy karbaminianów. Oparty jest on również na odwracalnym przeniesieniu aktywności z jednego łańcucha na drugi. Mechanizm ten składa się z dwóch reakcji równowagowych: addycji-fragmentacji.

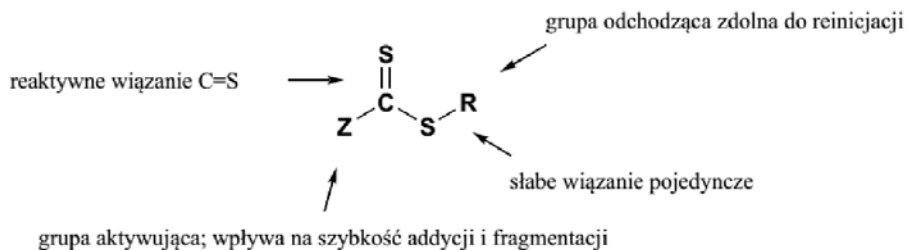
3.1. Czynniki przeniesienia łańcucha

W przypadku polimeryzacji RAFT konieczne jest użycie odpowiedniego czynnika przeniesienia łańcucha (Chain Transfer Agent) (CTA). Są to związki organiczne zawierające grupę tiokarbonylotiolową. Pierwsze informacje na temat ich bezpośredniego zastosowania w polimeryzacji rodnikowej pojawiły się w latach 80-tych, zaś wyjaśnienie mechanizmu odwracalnej równowagi łańcuchowej w RAFT dopiero w 1995 roku [9]. Poniżej przedstawiono przykłady czynników przeniesienia łańcucha stosowanych w tej metodzie (rys. 6).



Rys. 6. Wzory czynników przeniesienia łańcucha RAFT [10]

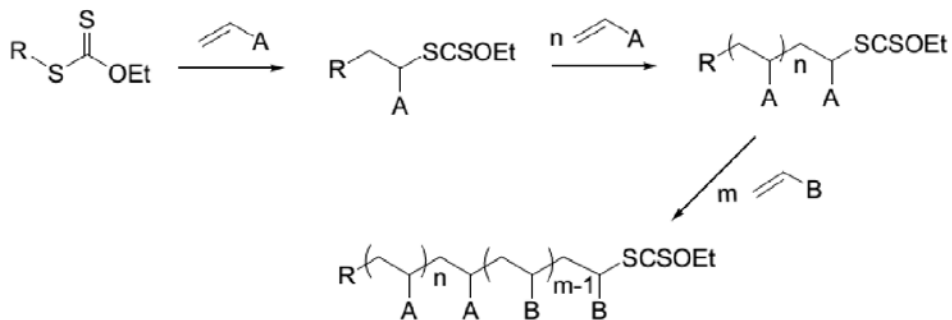
W zależności od budowy i właściwości poddawanego polimeryzacji monomeru, CTA może być odpowiednio zaprojektowany (różne grupy Z i R) (Rys. 7) [11].



Rys. 7. Budowa czynnika przeniesienia łańcucha RAFT [12]

Głównym zadaniem grupy Z jest aktywacja podwójnego wiązania tiokarbonylowego, zaś grupy-R fragmentacja przejściowego makrorodnika w trakcie pierwszej równowagi, a następnie ponowna inicjacja polimeryzacji.

Klasyczne czynniki RAFT nie umożliwiają syntezy kopolimerów blokowych, a jedynie kopolimery statystyczne. W celu uzyskania kopolimerów blokowych stosuje się tzw. makroczynniki przeniesienia łańcucha (makroCTA). Ich rolę pełnią polimery wcześniej otrzymane metodą RAFT. Zgodnie z mechanizmem RAFT polimer po zakończeniu reakcji (bądź jej zatrzymaniu) zawiera na końcach łańcucha fragmenty użytego do jego polimeryzacji CTA. W kolejnej reakcji addycji innego monomeru, takie polimery pełnią funkcję makroczynnika przeniesienia łańcucha, umożliwiając tym samym syntezę kopolimeru blokowego (rys. 8).

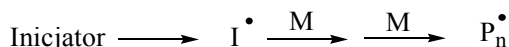


Rys. 8. Synteza kopolimerów blokowych przy zastosowaniu ditiowęglanu jako makroczywnika RAFT [13]

3.2. Mechanizm polimeryzacji RAFT/MADIX

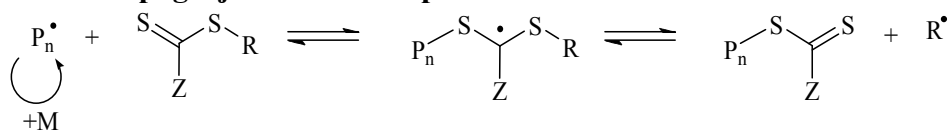
W przeciwieństwie do SRMP i ATRP, których mechanizm polega na odwracalnej dezaktywacji wzrastających łańcuchów, polimeryzacja RAFT oparta jest na serii odwracalnych reakcji przeniesienia łańcucha, co gwarantuje kontrolę procesu [14]. Mechanizm reakcji składa się z następujących pięciu etapów:

3.2.1. Inicjacja



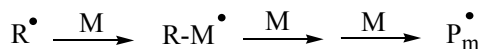
Tworzący się rodnik inicjatora (I^\bullet) reaguje z wiązaniem podwójnym monomeru (M) dając propagujące łańcuchy oligomeryczne (P_n^\bullet). Do inicjowania reakcji stosowane są inicjatory tego samego typu, jak w klasycznej polimeryzacji rodnikowej.

3.2.2. Propagacja/odwracalne przeniesienie łańcucha



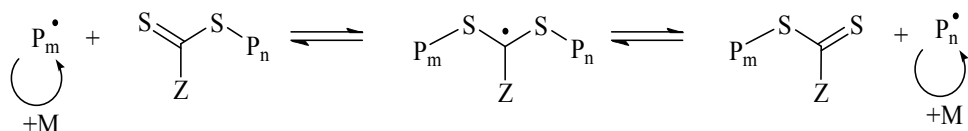
CTA reaguje z P_n^\bullet w wyniku addycji do wiązania $S=C$ tworzy przejściowy makrorodnik, który następnie rozpada się tworząc nowy makroCTA oraz nowe rodniki R^\bullet . Reakcje te są odwracalne i charakteryzowane przez cztery stałe równowagi.

3.2.3. Reinicjacja



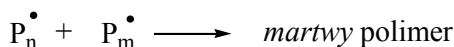
Nowe rodniki R^{\bullet} powstałe w poprzednim etapie reinicjują kolejne cząsteczki monomeru, dając zainicjowane łańcuchy P_m^{\bullet} .

3.2.4. Propagacja/„główna równowaga” polimeryzacji



Równowaga dynamiczna pomiędzy aktywnymi rodnikami (P_n^{\bullet} , P_m^{\bullet}) oraz nieaktywnymi cząsteczkami nowego makroCTA zapewnia jednakowe prawdopodobieństwo wzrostu każdego łańcucha, a tym samym tworzenie polimeru charakteryzującego się wąskim zakresem polidispersyjności.

3.2.5. Terminacja

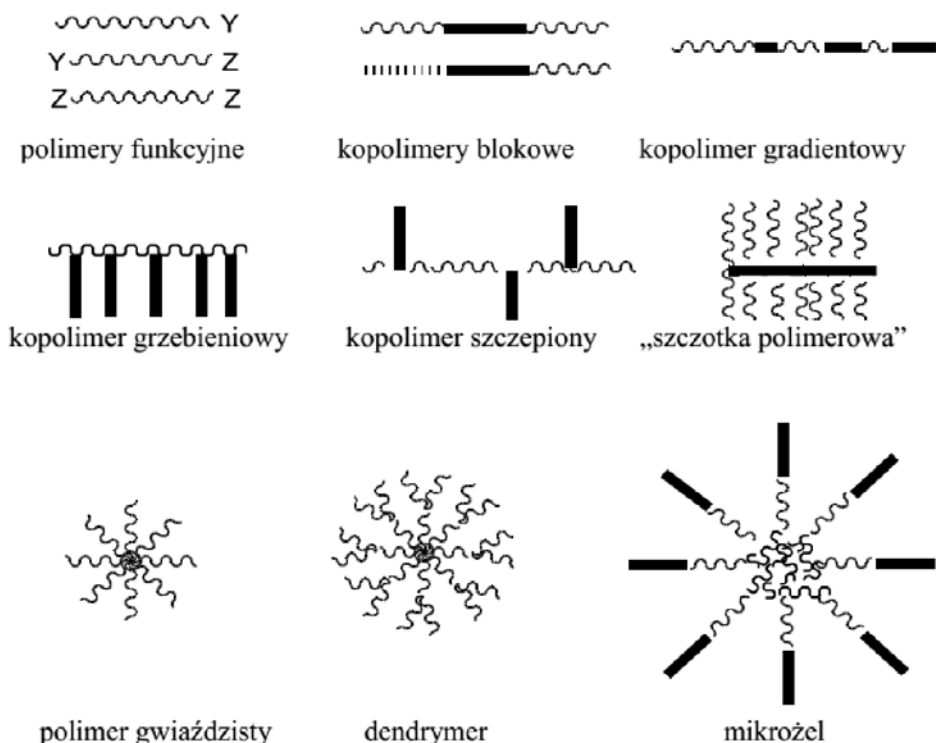


Do zakończenia łańcucha poprzez klasyczne reakcje terminacji dochodzi bardzo rzadko, co wynika z założeń kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej. Nie da się jednak tego procesu całkowicie wyeliminować. Terminacja przebiega wówczas poprzez dysproporcjonowanie bądź rekombinację. Terminacja w przypadku kontrolowanej polimeryzacji RAFT ma charakter odwracalny, gdyż łańcuchy polimerowe zawierają na swoich końcach reaktywne fragmenty CTA.

4. Zastosowanie kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej

Metody RAFT/MADIX pozwoliły na otrzymanie wielu struktur polimerowych o ściśle zdefiniowanym składzie i kształcie:

a) zróżnicowane architektury (rys. 9), które znajdują zastosowanie między innymi w biomedycynie [15, 16, 17], nano(bio)technologii [15], kosmetyce [18], czy w optoelektronice [19];



Rys. 9. Przykłady struktur polimerowych otrzymanych techniką RAFT [20]

b) „inteligentne polimery” (w tym polimery amfifilowe, np. TTF-PNIPAM zdolne do samoorganizowania się w tzw. „inteligentne micelle” czy też podwójnie hydrofilowe kopolimery blokowe, np. PAA-*b*-AAM, PEO-*b*-P(NIPAM-*co*-NAS) [21, 22, 23]. Ich zasada działania opiera się na wrażliwości na bodźce zewnętrzne takie, jak np.: zmiany temperatury, pH, stężenia, dostępu światła, pola magnetycznego, pola elektrycznego; procesy redoks; oddziaływania typu „gość-gospodarz” i inne. Odpowiedzi na bodźce mogą być wielorakie: rozpuszczenie/wytrącenie osadu, hydrofilowość/hydrofobowość powierzchni, zmiany kształtu, konformacji, micelizacja, uwolnienie cząsteczki (np. leku, katalizatora) znajdującej się we wnętrzu miceli i inne. Tego typu polimery cieszą się ogromnym zainteresowaniem ze względu na ich obiecujące zastosowania takie, jak np.: kontrolowane dostarczanie i uwalnianie leków, inteligentne tkaniny czy elementy czujników [24];

c) połączenia polimer-nanocząstki – układy polimer-nanocząstki magnetyczne są szczególnie interesujące w aspekcie kontrolowanego dostarczania leków. Do nanocząstek pokrytych polimerem dołącza się odpowiedni lek, następnie taki kompleks wprowadza się przy użyciu gradientu pola magnetycznego w określone miejsce organizmu. Cząstki ferromagnetyku połączone z lekiem

utrzymuje się w tkankach (np. nowotworowych) za pomocą pola magnetycznego, aż do całkowitego uwolnienia leku. Mogą być one stosowane także do separacji magnetycznej, np. mikroorganizmów, jako katalizatory w syntezie organicznej lub jako magnetyczne fazy stałe w syntezie organicznej, pozwalające na szybkie wydzielenie i oczyszczenie produktu. Powłoki polimerowe na nanocząstkach (magnetycznych) zmniejszają aglomerację nanocząstek, polepszają dyspersję, zapewniają większą trwałość przy jednoczesnym zachowaniu właściwości magnetycznych nanocząstek [25, 26];

d) „polimery terapeutyczne” – pojęcie to opisuje leki polimerowe, koniugaty polimeru z lekiem, peptydem (w procesie tzw. „PEG-ylacji”), polimerowe micelle, do których przyczepiony jest lek, koniugaty z DNA/RNA (tzw. polipleksy) czy glikopolimery. Zaczepienie polimeru do związku biologicznie czynnego bądź leku może polepszyć jej rozpuszczalność w wodzie, zwiększyć trwałość, zmniejszyć toksyczność i zapewnić biokompatybilność [15, 27];

e) monolityczne kolumny chromatograficzne – zastosowanie kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej pozwoliło lepiej kontrolować dystrybucję wielkości porów i otrzymać kolumny charakteryzujące się lepszą rozdzielczością. Kolumny te mogą być otrzymane przy zastosowaniu np. metody RAFT, gdzie jako czynnik przeniesienia łańcucha zastosowano dibenzylotritiowęglan (DBTTC). Monomerem był kwas metakrylowy (MAA) [28] lub metakrylan 2-etyloheksylu (EHMA) [29], a środkiem sieciującym dimetakrylan glikolu etylenowego (EGDMA);

f) polimery ciekłokrystaliczne (Liquid Crystals Polymers, LCP) – za pomocą kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej uzyskano polimery ciekłokrystaliczne o większej odporności mechanicznej w stosunku do niskocząsteczkowych ciekłych kryształów [30];

g) elementy mające zastosowanie w optoelektronice: OLED/PLED (organiczne/polimerowe diody elektroluminescencyjne), TFT (cienkowarstwowe tranzystory), OPV (ogniwa fotowoltaiczne), sensory [19].

5. Podsumowanie

Kontrolowana polimeryzacja rodnikowa jest w fazie ciągłego rozwoju, czego dowodem jest stale wzrastająca liczba ukazujących się publikacji oraz patentów. Coraz większa liczba różnorodnych monomerów może być polimeryzowana za pomocą każdej z technik CRP. Wśród nich faworytem jest metoda RAFT, która umożliwia polimeryzację najszerszej gamy monomerów.

Do jej zalet można również zaliczyć: brak wymogu stosowania podwyższonej temperatury, możliwość kontroli polimeryzacji przebiegających zarówno w rozpuszczalnikach organicznych, jak i w roztworze wodnym oraz możliwość syntezy polimerów o dużym ciężarze cząsteczkowym.

Polimery otrzymywane metodami RAFT/MADIX znajdują zastosowania, na których wielowłakowość i różnorodność zwrócono uwagę w przedstawionej powyżej pracy.

Literatura

1. J.W. Nicholson, *Chemia polimerów*, wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996.
2. J.J. Grodzinski, *React. Funct. Polym.*, 2001, 49, 1.
3. L.E.N. Allan, M.R. Perry, M.P. Shaver, *Prog. Polym. Sci.*, 2012, 37, 127.
4. P. Król, P. Chmielarz, *Polimery*, 2011, 6, 427.
5. W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, 2007, 32, 93.
6. D.J. Siegwart, J.K. Oh, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, 2012, 37, 18.
7. V. Coessens, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, 2001, 26, 337.
8. E. Le Grogneec, J. Claverie, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 9513.
9. G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Polymer*, 2008, 49, 1079.
10. A.E. Smith, X. Xua, C.L. McCormick, *Prog. Polym. Sci.*, 2010, 35, 45.
11. C. Boyer, V. Bulmus, T.P. Davi, V. Ladmirał, J. Liu, S. Perrier, *Chem. Rev.*, 2009, 109, 5402.
12. G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Aust. J. Chem.*, 2009, 62, 1402.
13. B. Quiclet-Sire, A.Z. Wilczewska, S.Z. Zard, *Tetrahedron Lett.*, 2000, 41, 5673.
14. D. Taton, A.Z. Wilczewska, M. Destarac, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, 22, 1497.
15. C. Boyer, V. Bulmus, T.P. Davi, V. Ladmirał, J. Liu, S. Perrier, *Chem. Rev.*, 2009, 109, 5402.
16. M.H. Stenzel, *Chem. Commun.*, 2008, 3486.
17. H. Gao, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, 2009, 34, 317.
18. B. Bavouzet, M. Destarac, P. Herve, A.Z. Wilczewska, *US Patent 7235231*, 12, 2002.
19. G. Moad, M. Chen, M. Haussler, A. Postma, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Polym. Chem.*, 2011, 2, 492.
20. G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Aust. J. Chem.*, 2005, 58, 379.
21. J. Bigot, B. Charleux, G. Cooke, F. Delattre, D. Fournier, J. Lyskawa, L. Sambe, F. Stoffelbach, P. Woisel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 10796.
22. D. Taton, A.Z. Wilczewska, M. Destarac, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, 22, 1497.
23. J. Zhang, X. Jiang, Y. Zhang, Y. Li, S. Liu, *Macromol.*, 2007, 40, 9125.
24. J. Jiang, D. Hua, J. Tang, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2010, 46, 126.
25. M. Beija, J.-D. Marty, M. Destarac, *Prog. Polym. Sci.*, 2011, 36, 845.
26. A. Z. Wilczewska, K. Niemirowicz, K. H. Markiewicz, H. Car, *Pharm. Rep.*, 2012, 64, 1020.
27. R. Haag, F. Kratz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2006, 45, 1198.
28. F. Marchal, A. Roudot, N. Pantoustier, P. Perrin, J. Daillant, P. Guenoun, *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, 13151.
29. A. Munoz-Bonilla, S.I. Ali, A. del Campo, M. Fernandez-García, A.M. van Herk, J.P.A. Heuts, *Macromol.*, 2011, 44, 4282.
30. J. He, B. Yan, B.Y. Yu, S.L. Wang, X.A. Wang, J. Wang, Y. Zeng, R. Ran, Y.H. Wang, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 2008, 46, 3140.

Zastosowanie kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej RAFT/MADIX do syntezy wybranych polimerów

Streszczenie

W ostatnich latach nastąpił znaczący rozwój metod kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej (Controlled Radical Polymerization – CRP). Metody te pozwalają przewyżnić ograniczenia napotymane podczas przeprowadzania tradycyjnych polimeryzacji. Za ich pomocą można efektywnie kontrolować masę molową, długość łańcucha, polidispersyjność syntetyzowanych polimerów, a także otrzymywać zróżnicowane architektonicznie struktury polimerowe. Do najważniejszych technik kontrolowanej polimeryzacji należy: rodnikowa polimeryzacja przeniesienia atomu (Atom Transfer Radical Polymerization - ATRP), polimeryzacja za pomocą trwałych rodników (Stable-Radical-Mediated Polymerization - SRMP), oraz polimeryzacja poprzez odwracalną addycję-fragmentację łańcucha/polimeryzacja za pomocą ditiowęglianów – ksantogenianów (Reversible Addition - Fragmentation Chain Transfer Polymerization/ Macromolecular Design by Interchange of Xanthates - RAFT/MADIX).

Niniejszy artykuł jest poświęcony przede wszystkim technikom RAFT/MADIX. Mechanizm polimeryzacji został omówiony na przykładzie wybranych polimerów. Ponadto, przedstawiono przykłady zastosowania kontrolowanej polimeryzacji RAFT/MADIX w medycynie, przemyśle oraz nanotechnologii.

Application of controlled radical polymerization RAFT/MADIX for the synthesis of selected polymers

Abstract

Over recent years, a lot of new methods of Controlled Radical Polymerization (CRP) have been developed. The CRP possesses numerous advantages in contrast with the conventional polymerization. It allows one not only to control molar mass, chain's length, and polydispersity of synthesized polymers, but also their architecture. The most substantial techniques of controlled radical polymerization are: Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), Stable-Radical-Mediated Polymerization (SRMP), and Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization/Macromolecular Design by Interchange of Xanthates-Dithiocarbonates (RAFT/MADIX).

The aim of this article is to present the principles of RAFT/MADIX technique. The mechanism of RAFT/MADIX polymerization, illustrated by the examples of selected polymers is discussed. Furthermore, the applications of this methods in medicine, industry and nanotechnology are provided.

Wybrane właściwości modyfikowanych powierzchni tytanu

1. Wstęp

Postęp cywilizacyjny skłania nas do ciągłego poszukiwania „nowych” materiałów o coraz to lepszych właściwościach, nie tylko mechanicznych czy wytrzymałościowych. Nowe, lepsze materiały znajdują zastosowanie nie tylko w przemyśle ale także w medycynie. Siedzący tryb życia, demograficzne starzenie się współczesnego społeczeństwa sprawiają, że kości, mięśnie, więzadła, stawy coraz częściej ulegają zmianom zwyrodnieniowym i chorobowym. Mimo, że w ostatnich latach obserwuje się coraz to większe zapotrzebowanie na wyroby medyczne wykonywane z materiałów na bazie ceramiki, węgla lub polimerów to w dalszym ciągu najczęściej stosowane są tworzywa metaliczne, w tym stopy na osnowie tytanu [1].

Zastosowania tytanu i jego stopów, ze względu na swe właściwości, obejmuje coraz liczniejsze branże i dziedziny. Czysty tytan nadaje się przede wszystkim do zastosowań, przy których jest wymagana duża odporność na korozję, a więc do budowy urządzeń chemicznych i w przemyśle wiertniczym na morzu. Również jest wykorzystywany w technice medycznej i może być stosowany do produkcji opravek okularów i zegarków. Stopy o strukturze jednofazowej α są – podobnie jak czysty Ti – stosowane głównie w przypadkach, w których wymaga się dobrej odporności na korozję i/lub utlenianie. Natomiast stopy pseudo – α nadają się m.in. do wytwarzania elementów składowych turbin lotniczych, których temperatura w trakcie eksploatacji nie przekracza 600 °C. Dotychczas najbardziej reprezentatywnym przedstawicielem stopów dwufazowych $\alpha+\beta$ jest Ti6Al4V, stanowiący efektywne połączenie wytrzymałości, odporności na kruche pękanie i wytrzymałości zmęczeniowej. Ze stopu Ti6Al4V wykonuje się liczne elementy w przemyśle lotniczym i kosmicznym, m.in. części zespołów napędowych czy kadłuba samolotu. Z niego też produkuje się kije golfowe, implanty chirurgiczne, czółenka do maszyn tkackich, elementy łodzi motorowych i jachtów – ze względu na dobrą odporność na działanie wody morskiej.

¹ Email: bozio81@gmail.com, Wyższa Szkoła Ekonomii i Innowacji w Lublinie, Wydział Transportu i Informatyki, www.wsei.lublin.pl

² Email: mariusz.walczak@wsei.lublin.pl, Wyższa Szkoła Ekonomii i Innowacji w Lublinie, Wydział Transportu i Informatyki, www.wsei.lublin.pl

³ Email: m.szala@pollub.pl, Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Materiałowej, www.pollub.pl

W budowie maszyn i urządzeń istnieje już szerokie spektrum zastosowań dla tego stopu, szczególnie na części narażone na wysokie obciążenia dynamiczne. Można z niego również odlewać tarcze turbosprężarek doładowujących pracujące z prędkościami do 600 m/s i w temperaturach do 300 °C. Jeśli chodzi o samochody wyścigowe, to ze stopu Ti6Al4V wytwarza się np. części silnika takie jak zawory i części do samochodów Formuły 1 [2].

1.1. Tytan i jego stopy w medycynie

Tytan i jego stopy należą do grupy materiałów szeroko stosowanych w implantologii i są postrzegane, jako materiały metaliczne o najbardziej perspektywistycznym znaczeniu dla medycyny, zwłaszcza dla ortopedii. Materiały te wyróżniają się na tle innych biomateriałów metalicznych korzystnymi właściwościami użytkowymi, odpowiadającymi wymaganiom stawianym współcześnie stawianym implantom [3]. Podstawowe cechy użytkowe biomateriałów wyróżnione przez Kierzkowską [1] to:

- zgodność bioelektroniczna (odpowiednie własności półprzewodnikowe, piezoelektryczne i magnetyczne) biomateriału, która powinna zminimalizować niekorzystną inicjację i rozwój procesów korozyjnych i biodegradacji, a w konsekwencji reakcji organizmu (toksykologicznych, alergicznych, pirogennych i kancerogennych);

- odpowiedni zespół własności zapewniających bezpieczną i niezawodną współpracę układu implant – tkanka – płyn ustrojowy, w którym realizowany będzie biofizyczny mechanizm przenoszenia obciążeń.

1.2. Zastosowanie tytanu i jego stopów w przemyśle

Tytan zajmuje czwarte, po aluminium, żelazie i magnezie, miejsce wśród pierwiastków mających znaczenie jako materiały konstrukcyjne. Stopy tytanu charakteryzują się kombinacją własności wyróżniającą je spośród innych materiałów – wysoką wytrzymałością względną, żarowytrzymałością w połączeniu z dobrą odpornością na korozję. Stopy tytanu są stosowane w przemyśle środków transportu, głównie lotniczym i okrętowym, chemicznym na elementy aparatury chemicznej, spożywczej, elektrotechnicznej, elektronicznej, celulozowo – papierniczej, sprzętu medycznego i sportowego, a także w geologii. Stosowane są na elementy turbin parowych, silników odrzutowych, samochodów, okrętów, stosując je do budowy niektórych nowoczesnych okrętów podwodnych nie tylko wykorzystuje się ich wysoką wytrzymałość i odporność na korozję, ale i paramagnetyczność utrudniającą wykrycie metodami magnetycznymi, na pokrycia samolotów i rakiet i wiele innych. Bez obaw można stosować tytan w budowie reaktorów atomowych, gdyż jego izotopy nie stają się promieniotwórcze [2,4].

Unikatowe właściwości stopów tytanu stwarzają znaczne możliwości doskonalenia procesów technologicznych, oprzyrządowania i produktów

w najbardziej różnorodnych gałęziach przemysłu i gospodarki. Obecnie wytwarza się stopy tytanu odporne na korozję, o dużej wytrzymałości (do 1800 MPa), do pracy w temperaturze podwyższonej (do 800°C) i niskiej (do -250°C) oraz stopy o specjalnych własnościach. Na przykład stop typu TiAl5Sn3 o strukturze roztworu α , cechujący się wytrzymałością w granicach 750÷1000 MPa, wykazuje ponadto bardzo dobrą żarowytrzymałość i odporność na korozję w większości agresywnych chemicznie środowiskach [4].

1.3. Wybrane sposoby modyfikowania powierzchni tytanu i jego stopów w przemyśle

Tytan i jego stopy, głównie ze względu na korzystne skojarzenie wysokich właściwości mechanicznych oraz małej gęstości, od ponad kilkudziesięciu lat wykorzystywany jest jako materiał konstrukcyjny w przemyśle lotniczym, zarówno w produkcji elementów silników, turbin i sprężarek, jak i elementów nośnych.

Stopy tytanu mimo, że wykazują wiele zalet w porównaniu z innymi materiałami inżynierskimi, nie mają jednak zadowalających właściwości tribologicznych, min. odporności na zużycie ścierne i erozyjne. W związku z tym części maszyn wykonywane z tytanu i jego stopów narażone za zużycie w wyniku ścierania lub erozji często wymagają dodatkowej obróbki w celu poprawy właściwości eksploatacyjnych powierzchni roboczych. Przygotowania powierzchni wymagają również części maszyn do dalszych procesów produkcyjnych, takich jak: zgrzewanie, spawanie, nakładanie różnego rodzaju powłok malarskich lub kleju. Ponadto części maszyn wykonywane ze stopów tytanu zazwyczaj muszą spełniać najwyższe wymagania jakościowe, a proces produkcyjny jest niezwykle kosztowny [5].

W produkcji półwyrobów ze stopów tytanu niezbędną operacją jest czyszczenie powierzchni. Operacja ta ma na celu usunięcie zgorzeliny, pokryć ochronno – smarnych oraz warstwy nasyconej gazami. W zależności od rodzaju półwyrobów, warunków przeróbki plastycznej, obróbki cieplnej i dalszego przeznaczenia stosuje się różne sposoby czyszczenia powierzchni. Proces usuwania z powierzchni zgorzeliny oraz warstwy nasyconej gazami jest stosunkowo złożony, ponieważ zgorzelina jest mocno związana z metalem podstawowym i charakteryzuje się dużą odpornością na korozję w wielu środowiskach chemicznych. Na przykład TiO_2 (główny składnik zgorzeliny) rozpuszcza się tylko w kwasie fluorowodorowym, stężonym kwasie siarkowym lub w wyniku stopienia z zasadami. Istnieje kilka metod czyszczenia powierzchni półwyrobów z tytanu i jego stopów, są to metody: mechaniczne, chemiczne i elektrochemiczne. W przemyśle najszerze znalazły zastosowanie metody chemiczne [6].

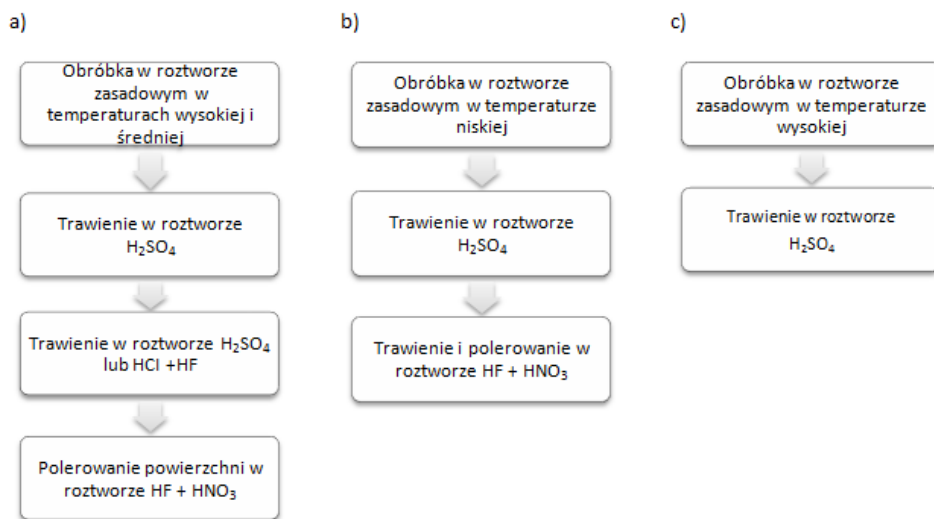
1.3.1. Trawienie tytanu

Powierzchnie części lub półwyrobów o małej grubości zgorzeliny lub warstwy nasyconej gazami są najczęściej trawione w roztworach kwasów. W celu szybszego usunięcia zgorzeliny stosuje się roztopione zasady w temperaturze 380÷450°C. W tych warunkach, podczas kąpeli części ze stopu tytanu, TiO₂ tworząc tytaniany, które są łatwe do usunięcia przez trawienie w kwasach. Na równi z trawieniem w zasadach i kwasach stosuje się trawienie powierzchni półwyrobów tylko w kwasach. Zaznaczyć należy, że trawienie stopów z dostatecznie dużą szybkością może przebiegać tylko w roztworach zawierających kwas fluorowodorowy lub jego sole. W praktyce półwyroby ze stopów tytanu trawi się w roztworach kwasów H₂SO₄, HCl, HNO₃ lub ich mieszanin z dodatkiem kwasu HF lub jego soli.

Pod względem temperatury procesu wyróżnia się trawienie:

- wysokotemperaturowe (430÷460°C),
- średnitemperaturowe (360÷400°C),
- niskotemperaturowe (150÷250°C).

Najbardziej efektywnym i wydajnym sposobem oczyszczania powierzchni półwyrobów jest metoda zasadowo – kwasowa. W zależności od gatunku stopu i jego składu fazowego, warunków przeróbki plastycznej i obróbki cieplnej stosuje się różne schematy trawienia (rys. 1).



Rys. 1. Technologiczne schematy trawienia metodą zasadowo – kwasową półwyrobów ze stopów tytanu [6]

Schemat (a) przedstawiony na rysunku 1, jest przeznaczony do stopów α lub stopów zawierających niewielkie ilości fazy β . Trawienie według schematu (b) stosuje się do stopów o dużej zawartości fazy β , cieplnie niestabilnych

i skłonnych do silnego nawodorowania (duża ilość fazy β w strukturze). Natomiast trawienie według schematu (c) stosuje się do półwyrobów do dalszej obróbki mechanicznej.

W tabeli 1 przedstawiono przykładowo skład chemiczny roztworów do trawienia oraz temperaturę i czas chemicznego czyszczenia powierzchni.

Tabela 1. Roztwory do różnego rodzaju trawienia stopów tytanu [6]

Skład roztworu	Temperatura roztworu [°C]	Czas trawienia [s]	Przeznaczenie
80% NaOH, 20%NaNO ₃	420÷450	300	trawienie zgorzeliny i warstwy utlenionej
300 cm ³ HCl (gęstość 1,19 g/cm ³), 55÷60 cm ³ HNO ₃ (gęstość 1,4 g/cm ³), 590÷595 cm ³ H ₂ O	45÷50	600÷1800	trawienie
130÷140 cm ³ HF (gęstość 1,13 g/cm ³) 55÷60 cm ³ H ₂ SO ₄ (gęstość 1,84 g/cm ³), 800÷815 cm ³ H ₂ O	45÷55	-----	trawienie głębokie

Warstwę nasyconą gazami usuwa się przez głębokie trawienie w wodnych roztworach kwasów. Szybkość trawienia w temperaturze 25 °C i w temperaturze roztworu 45÷55 °C wynosi odpowiednio 0,5÷0,6 mm/h i 0,8÷1,0 mm/h. Wynika stąd, że obróbka trawieniem powierzchni stopów jest efektywnym procesem technologicznym. Trawienie powierzchni można wykonać z dokładnością do $\pm 0,2$ mm, jednostajnie na całej powierzchni. Otrzymuje się powierzchnie czyste, chociaż w niektórych wypadkach należy zwrócić uwagę na możliwość nawodorowania [6].

1.3.2. Anodowanie tytanu i jego stopów

Największą zaletą tytanu i jego stopów jest odporność korozyjna w różnych środowiskach. Istnieje bogata gama związków chemicznych, z którymi tytan i jego stopy nie wchodzi w reakcje. Wykazują one odporność na działanie związków chloru, siarczanów, siarczków w szerokim zakresie stężeń i temperatur. Pomimo odporności na wiele agresywnych środowisk, materiały te ulegają niekorzystnym wpływom kwasów: siarkowego, ortofosforowego,

szczawiowego, solnego, trójchlorooctowego, trójfluorooctowego. Materiały te są odporne na działanie korozji wżerowej, międzykrystalicznej i naprężeniowej.

Na tytanie i jego stopach samorzutnie tworzy się zwarta i jednorodna warstewka tlenkowa, charakteryzująca się niskim przewodnictwem elektrycznym, termodynamiczną stabilnością, i słabą tendencją do przechodzenia w stan jonowy. Zapewnia wysoką odporność na korozję, a jej grubość nie przekracza 10 nm.

Proces anodowania polega na wytwarzaniu warstewek pasywnych na powierzchni metalu lub stopu i przeprowadzany jest w środowisku wodnych elektrolitów i jednoczesnego oddziaływania pola elektrycznego. Anodowanie polepsza cechy eksploatacyjne materiału. Nadaje, także warstwom powierzchniowym tych materiałów, specjalne właściwości użytkowe, poszerzające zakres stosowania tytanu w implantologii, procesach pozyskiwania energii i optyce [7].

Nanoszenie powłok tlenkowych można przeprowadzić trzema podstawowymi metodami [7]:

- metodą galwanostatyczną (utlenianie przy stałej gęstości prądu),
- metodą potencjostatyczną (przy stałej wartości potencjału),
- metodą kombinowaną (początkowo przy stałym prądzie, a następnie w warunkach potencjostatycznych).

Struktura i właściwości warstw tlenkowych powstałych w wyniku utleniania zależą od [7]:

- metody wytwarzania i parametrów procesu,
- rodzaju elektrolitu,
- temperatury,
- czasu utleniania.

Anodowanie stopów, podobnie jak czystych metali, wymaga zastosowania nadpotencjału anodowego, czyli dodatniego potencjału względem równowagowego potencjału formowania warstwy anodowej stopu. Nadpotencjał zależy od składu stopu, ale także od składu warstwy powierzchniowej, który wynika z selektywnego roztwarzania tlenków w elektrolicie. W miarę wzrostu zawartości bardziej szlachetnych składników stopu spodziewany jest wzrost nadpotencjału formowania warstwy anodowej stopu, głównie z powodu obniżenia aktywności mniej szlachetnych składników. Przy dwóch granicach fazowych występuje zróżnicowany skład warstwy anodowej, a jej przeciętny skład chemiczny zależy od czasu anodowania. Na stopach wytwarzana jest także charakterystyczna dwu-warstwa, wzbogacona na obu granicach fazowych odpowiednio w pierwiastki stopowe lub w składniki elektrolitu. Formowanie dwu-warstwy anodowej: zewnętrznej pozbawionej i wewnętrznej wzbogaconej w składniki stopowe wyjaśnia się ich zróżnicowaną migracją w porównaniu do jonów składnika podstawowego. Różnice w szybkościach migracji tłumaczy się odmiennym powinowactwem do tlenu [8].

W przypadku nanoszenia warstw tlenkowych na tytanie i jego stopach wytworzona warstwa pasywna składa się z części wewnętrznej, którą stanowią

niestechiomertyczne tlenki typu TiO_2-X i zewnętrznej części warstwy, którą stanowi amorficzny TiO_2 . Warstwy tlenkowe uzyskane na tytanie wykazują słabą tendencję do przechodzenia w stan jonowy w roztworach wodnych, niskim przewodnictwem elektrycznym i termodynamiczną stabilnością [7].

Głównym czynnikiem wpływającym na szybkość formowania warstwy anodowej jest pole elektryczne. Warstwy tlenkowe uzyskane przy napięciach niższych od 20V są amorficzne, natomiast w przypadku napięcia powyżej 45V uzyskiwane są struktury mikrokrystaliczne – anataz i rutil. Natomiast warstwy porowate uzyskiwane są w wyniku zjawiska iskrzenia występującego podczas procesu anodowania. Stosowane napięcie wpływa na uzyskaną grubość warstwy tlenkowej, a od użytego elektrolitu zależy szybkość jej narastania, będącą wypadkową szybkości reakcji tworzenia się warstwy tlenkowej i szybkości rozpuszczania produktów utleniania. Badania wykazały, że w przypadku środowisk kwaśnych (H_3PO_4 , H_2SO_4) szybkość narastania warstwy tlenkowej jest większa i przebiega szybciej niż w roztworach alkalicznych (np.: NaOH, $Ca(OH)_2$). Skład chemiczny stosowanego elektrolitu ma istotny wpływ na skład chemiczny warstwy tlenkowej uzyskanej na stopie tytanu. W przypadku, gdy elektrolitem jest kwas siarkowy to w warstwie występuje siarka, natomiast, gdy będzie to kwas fosforowy wówczas w warstwie występował fosfor. Istotnym czynnikiem mającym wpływ na skład chemiczny warstwy tlenkowej jest skład chemiczny podłoża. W wyniku zastosowania stopu tytanu Ti6Al4V w składzie chemicznym warstwy tlenkowej występowały Al_2O_5 i V_2O_5 [6].

2. Cel badań

Celem podjętych badań była charakterystyka powierzchni próbek poddanych modyfikacji warstwy wierzchniej metodą chemiczną poprzez trawienie w kąpielach o różnym składzie chemicznym oraz anodowanie w kwasie siarkowym.

3. Metodyka badań

Badania obejmowały wykonanie i trawienia powierzchni próbek tytanowych do zgrzewania i spawania, pod klejenie oraz do anodowania, a także anodowanie w kwasie siarkowym. Po wykonaniu obróbek powierzchniowych na próbkach dokonano pomiaru podstawowych parametrów chropowatości powierzchni oraz wykonano analizę 3D topografii warstwy wierzchniej, a następnie porównano otrzymane wyniki.

Do wykonania badań zastosowano dwa rodzaje materiałów tytanowych GRADE 1 – 3.7025 wg normy ISO 5832-2 oraz GRADE 2. Próbki tytanowe wycięto z blachy o grubości 0,5 mm, następnie próbki zostały odczyszczane gatunkiem materiału, oczyszczone mechanicznie za pomocą włókniny ścierniej na trzpieniu TYP VF „very fine” zamocowanej w wiertarce pneumatycznej Bosch, oczyszczanie próbek przebiegało przy ~ 850 obr/min.

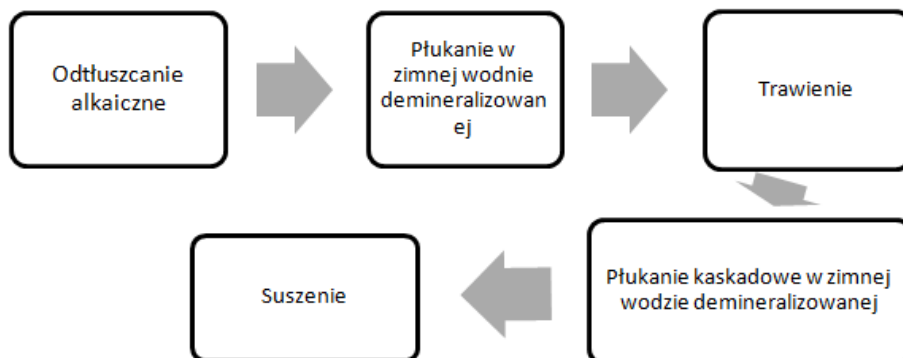
3.1. Obróbka chemiczna próbek

Na uprzednio przygotowanych próbkach (rys. 2) wykonano obróbki chemiczne wg niżej podanych schematów (rys. 3 i 4).



Rys. 2. Próbkki tytanowe GRADE1 i GRADE 2 poddane obróbce trawienia i anodowania

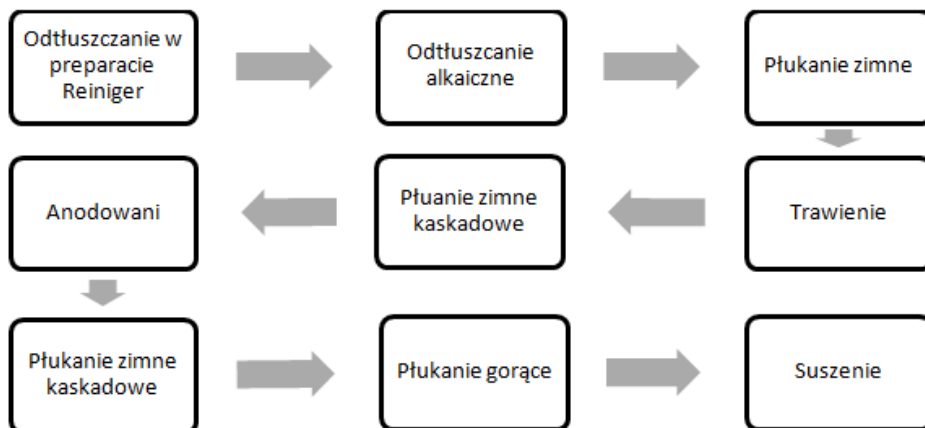
Schemat cyklu technologicznego przygotowania tytanu do spawania i zgrzewania przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Cykl technologiczny przygotowania tytanu do spawania i zgrzewania

Odtłuszczenie alkaiczne odbywa się w temperaturze $55\div 65^{\circ}\text{C}$ przez około $600\div 700$ s, przy składzie kąpeli zawierającym trój polifosforan sodu $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, czteroboran sodu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, preparat powierzchniowo czynny oraz wodę demineralizowaną o przewodnictwie maksymalnym $10 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Trawienie zaś przeprowadza się w roztworze kwasu fluorowodorowego HF, kwasu azotowego HNO_3 i wody demineralizowanej o przewodnictwie $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ w temperaturze otoczenia maksymalnie przez 60s. Schemat cyklu technologicznego anodowania przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Cykl technologiczny procesu anodowania tytanu

Skład kąpeli do anodowania stanowił kwas siarkowy H_2SO_4 wolny oraz woda demineralizowana o przewodnictwie maksymalnym $10 \mu S/cm$. Anodowanie trwało przez 900s w temperaturze $15 \div 25^\circ C$. Napięcie przyłożone w początkowej fazie procesu podwyższa się płynnie od zera do wartości z zakresu $18 \div 20V$, w czasie max 60s. Przebieg procesu zaprogramowany jest w mikroprocesorze panelu sterowniczego (rys. 5).

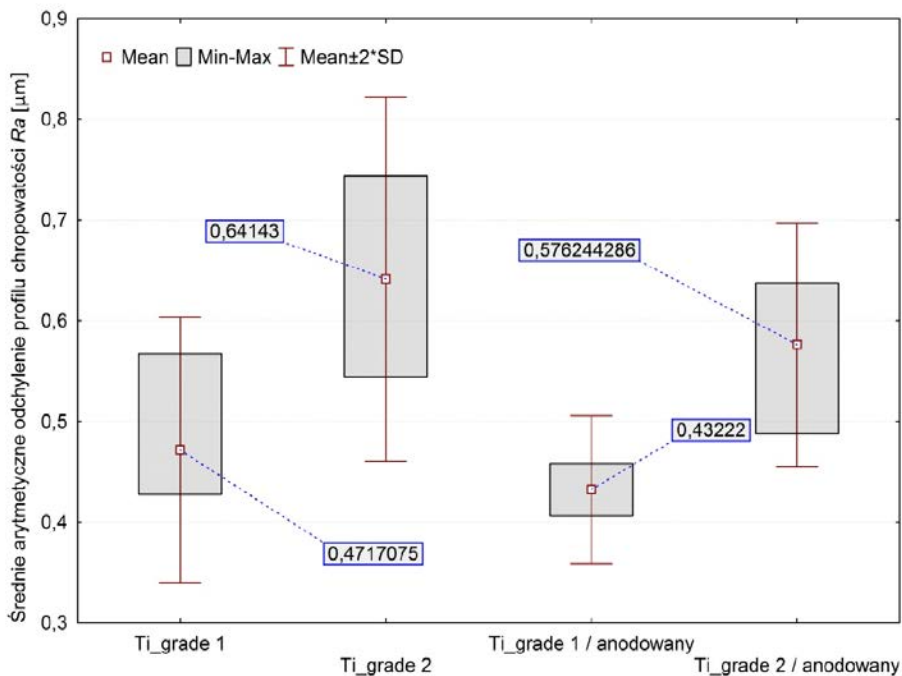


Rys. 5. Panel sterowniczy wanny do anodowania

3.2. Badania profilometryczne

Pomiary parametrów chropowatości wykonano na profilometrze stykowym Dektak 150 firmy Veeco przy zastosowaniu igły pomiarowej o promieniu zaokrąglenia $2 \mu m$ i obciążeniu 3 mg. Dokonano pomiarów dla każdego rodzaju

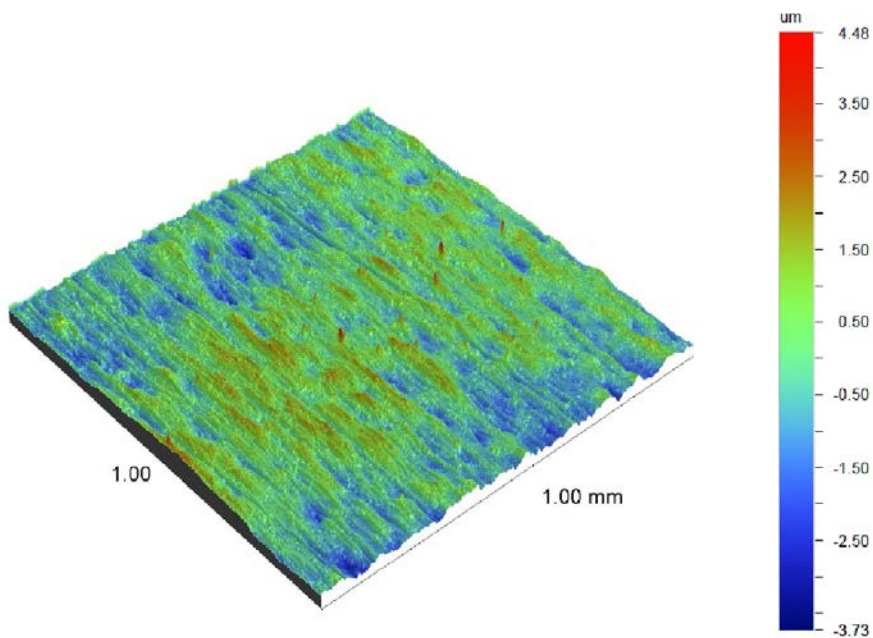
powierzchni stosując odcinek pomiarowy $L_c=1000 \mu\text{m}$, interpretację graficzną przedstawiono na rysunku 6.



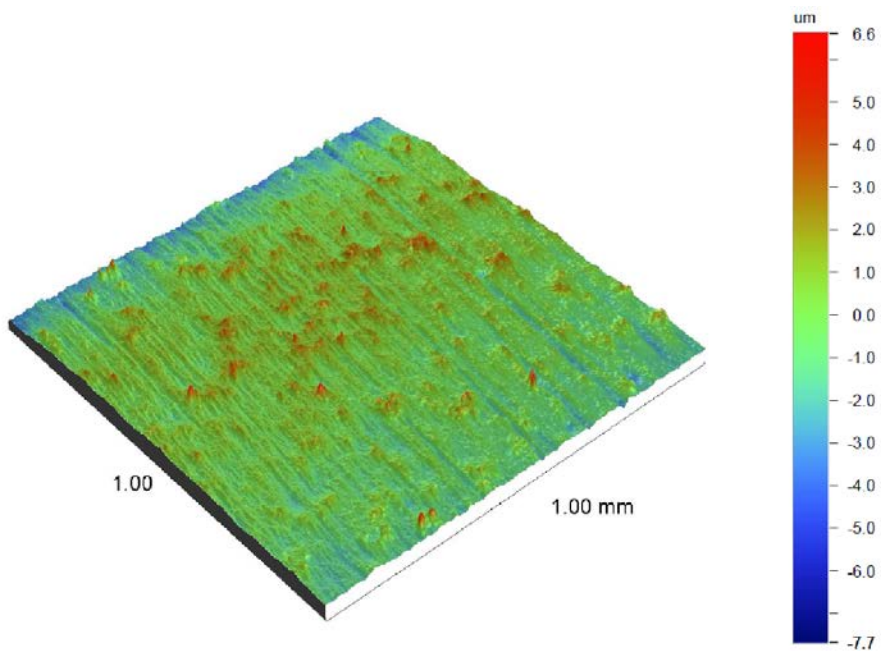
Rys. 6. Średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości

Do interpretacji wyników chropowatości wykorzystano program STATISTICA. Analiza testem Shapiro-Wilka wykazała, że otrzymane wyniki nie mają rozkładu normalnego $p \leq 0,05$. Natomiast test istotności U Manna-Whitneya (dla $\alpha=0,05$) wykazał, że różnice w parametrze Ra są istotne statystycznie pomiędzy próbkami Ti GRADE 1 i Ti GRADE 2 oraz pomiędzy grupami Ti GRADE 1 i GRADE 2 poddany procesowi anodowania ($p < 0,05$). Dla pozostałych grup badawczych nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic ($p > 0,05$). Natomiast na poziomie istotności $\alpha=0,1$ występuje istotna różnica pomiędzy grupami badawczymi Ti GRADE 1 a Ti GRADE 2/anodowany.

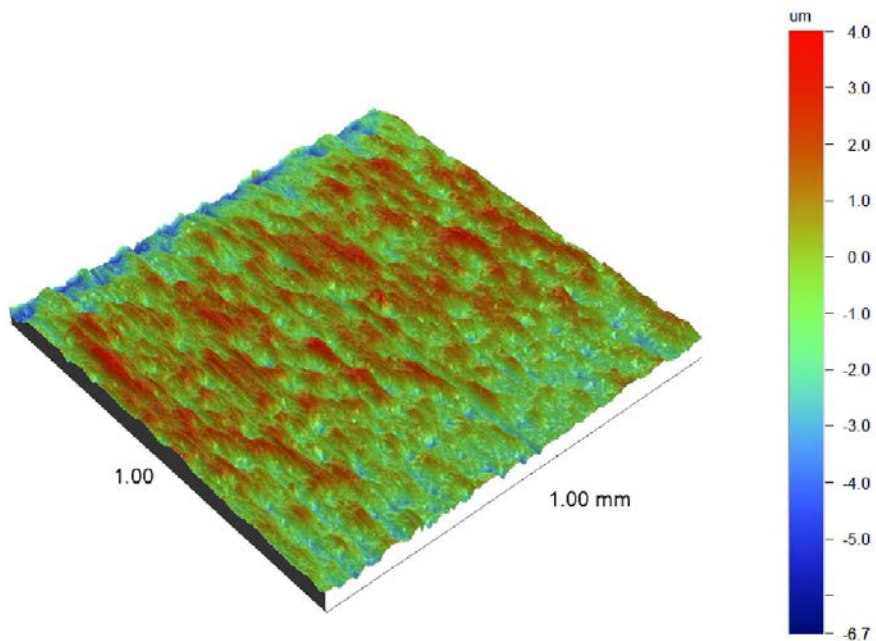
Obrazy powierzchni analizowanych materiałów przedstawiono na rysunkach 7÷10, które przedstawiają topografię powierzchni zebraną z obszaru 1 mm^2 .



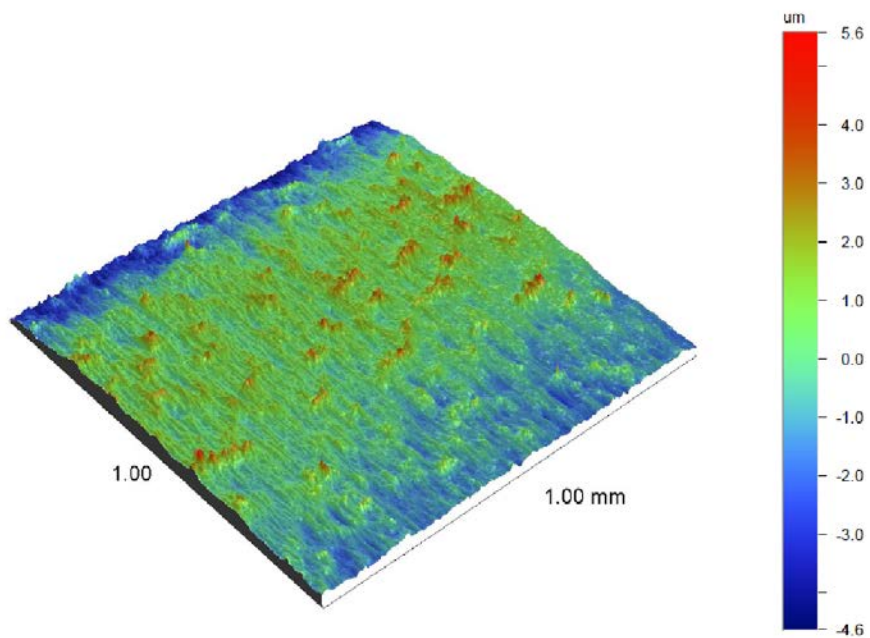
Rys. 7. Skan 3D profilu chropowości próbki anodowanej GRADE 2



Rys. 8. Skan 3D profilu chropowości próbki anodowanej GRADE 1



Rys. 9. Skan 3D profilu chropowatości próbki trawionej GRADE 2



Rys. 10. Skan 3D profilu chropowatości próbki trawionej GRADE 2

4. Podsumowanie i wnioski

Jednym z materiałów, który w dużej mierze spełnia wymagania dotyczące wytrzymałości i biogodności w środowisku tkanek i płynów ustrojowych jest tytan i jego stopy. Zastosowanie tytanu ciągle wzrasta, co pokazuje pozytywne rezultaty uzyskiwane w leczeniu schorzeń między innymi stomatologicznych i ortopedycznych.

Stało się to przyczynkiem do rozpoczęcia intensywnych prac nad poszukiwaniem metod utwardzania powierzchni stopów tytanu w celu poprawy ich własności tribologicznych i ograniczenia ilości produktów korozji czarnej. Dane literaturowe wskazują, że stosując wybrane metody modyfikacji powierzchni np. utlenianie anodowe, zwiększano żywotność materiału oraz wytrzymałość zmęczeniową na obciążenia cykliczne.

Anodowanie polepsza cechy eksploatacyjne materiału. Nadaje, także warstwom powierzchniowym tych materiałów, specjalne właściwości użytkowe, poszerzające zakres stosowania tytanu w implantologii, procesach pozyskiwania energii i optyce.

Przedstawiony sposób modyfikacji warstwy wierzchniej tytanowych materiałów daje różne rozwinięcie powierzchni. Obróbka abrazyjna powoduje wzrost parametru Ra i powoduje powstawanie nierówności, które wykorzystuje się w procesie połączeń klejonych (np. w przemyśle lotniczym) w celu zwiększenia adhezji łączonych elementów. Natomiast zabieg anodowania powoduje zmniejszanie parametru Ra .

Badania profilometryczne różnych gatunków tytanu i sposobu ich modyfikacji wskazują na istniejącą zależność pomiędzy warstwą wierzchnią a otrzymaną topografią powierzchni. Test istotności U Manna-Whitneya (dla $\alpha=0,05$) wykazał, istotne statystycznie różnice w parametrze Ra pomiędzy próbkami Ti GRADE 1 i Ti GRADE 2 oraz pomiędzy grupami Ti GRADE 1 i Ti GRADE 2 poddany procesowi anodowania ($p<0,05$). Dla pozostałych grup badawczych nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic ($p>0,05$).

Natomiast na poziomie istotności $\alpha=0,1$ występuje istotna różnica pomiędzy grupami badawczymi Ti GRADE 1 a Ti GRADE 2/anodowany.

Literatura

1. Kierzkowska A.: „Wpływ gięcia na charakterystykę in vitro anodowej warstwy wierzchniej implantowego stopu tytanu Ti6Al4V ELI” Rozprawa Doktorska; Uniwersytet Zielonogórski; Zielona Góra 2007.
2. Oczó K.E.: „Kształtowanie użytkowe tytanu i jego stopów w przemyśle lotniczym i technice medycznej. Część I” *Mechanik*, Nr 8-9, 2008, s. 639-656.
3. Biel M.: „Mikrostruktura i właściwości biomateriałów tytanowych po obróbce powierzchniowej” Praca Doktorska; AGH im. Stanisława Staszica w Krakowie 2006.
4. Dobrzański L.A.: „Podstawy nauki o materiałach i materiałoznawstwo” Wydawnictwa Naukowo - Techniczne, Gliwice-Warszawa 2002.

5. Klimpel A.; Lisiecki A.: „Napawanie laserowe stopu tytanu Ti6Al4V” Komisja Budowy Maszyn – Oddział w Poznaniu ATMiA Vol. 30 Nr1, 2010.
6. Bylica A.; Sieniawski J.: „*Tytan i jego stopy*” Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1985.
7. Ossowska A.: „Uzyskiwanie cienkich warstw anodowych na tytanie i jego stopach” Instrukcja do ćwiczeń z biomateriałów. Katedra Inżynierii Materiałowej Gdańsk 2009.
8. Krasicka – Cydzik E.: ”Formowanie cienkich warstw anodowych na tytanie i jego implantowych stopach w środowisku kwasu fosforowego” Uniwersytet Zielonogórski; Zielona Góra 2003.

Wybrane właściwości modyfikowanych powierzchni tytanu

Streszczenie

Tytan i jego stopy być mogą wykorzystywane w przemyśle lotniczym np. do klejenia laminatów jak również w medycynie do wytwarzania biomateriałów. W pracy przedstawiono ocenę wpływu modyfikacji warstwy wierzchniej czystego technicznie tytanu (GRADE 1 i 2) na parametry topograficzne. Próbkę poddano trawieniu chemicznemu oraz procesowi anodowania w kwasie siarkowym. Przy użyciu profilometru stykowego Dektak 150 zbadano profil chropowatości powierzchni poddanej obróbce. Wyniki interpretowano w oparciu o program STATISTICA.

Selected properties of modified titanium surfaces

Abstract

Titanium and its alloys can be applied in aerospace industry e.g. for bonding laminates and also in medicine for biomaterials manufacturing. In the presented work, the influence of surface modifications of titanium (GRADE 1 and 2) on topography of surface layer was presented. Samples were chemically etched and then anodic oxidized in sulphuric acid. The roughness of the processed surfaces was estimated by using profile contact tester Dektak 150. Obtained results were interpreted by using STATISTICA programme.

Adhezja powłok biopolimerowych do powierzchni tytanu

1. Wprowadzenie

Tytan jest metalem szeroko stosowanym w implantologii ze względu na dużą liczbę korzystnych właściwości takich jak: wysoka wytrzymałość statyczna i zmęczeniowa, wysoki stosunek wytrzymałości do gęstości oraz duża odporność korozyjna w różnych środowiskach. Jako biomateriał cechuje się obojętnością biologiczną, odpornością na korozję w środowiskach płynów fizjologicznych, niskim przewodnictwem elektrycznym i cieplnym dodatkowo jest paramagnetykiem. Dzięki temu pacjenci z wszczepionymi implantami tytanowymi mogą być badani za pomocą rezonansu magnetycznego (MRI). Wśród innych biomateriałów wyróżnia się on wysoką biotolerancją uzyskaną przez osteointegrację, czyli zrost tkanek z powierzchnią implantu. Tytan wykazuje właściwość samopasywacji, czyli na jego powierzchni szybko tworzy się warstwa tlenkowa TiO_2 , która zarówno ochrania przed korozją jak i zapewnia biokompatybilność implantu tytanowego z organizmem ludzkim [1].

Pomimo licznych zalet jakie posiada tytan jako biomateriał, w celu polepszenia jego osteointegracji stosuje się modyfikację warstwy wierzchniej poprzez nakładanie różnego rodzaju powłok. Zależnie od przeznaczenia implantu i jego lokalizacji powierzchnia powinna być gładka lub chropowata. W przypadku implantów, które mają bezpośredni kontakt z krwią jak na przykład stenty czy sztuczne zastawki ich powierzchnie wygładza się, dzięki czemu przepływ krwi nie jest zaburzony. Powierzchnia chropowata wskazana jest, gdy implant będzie miał kontakt z tkanką kostną, taka morfologia powierzchni umożliwi wrastanie tkanki kostnej w implant i mocne połączenie w miejscu wszczępienia. Zabiegi takie nadają powierzchni implantu odpowiednią strukturę, a jego biotolerancję poprawia zmiana właściwości biologicznych i chemicznych [2].

Jedną z metod poprawy biozgodności jest nakładanie powłok na powierzchnię metalu, na przykład powłok biopolimerowych. Powłoki takie mogą być również biodegradowalne, więc po spełnieniu swojego zadania następuje ich degradacja i wydalane z organizmu. Zastosowanie tego typu rozwiązań w materiałach wszczepialnych pomaga w złagodzeniu a nawet

¹ Email: justynag91@poczta.onet.pl, Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, www.wm.pollub.pl

² Email: k.palka@pollub.pl, Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Materiałowej, www.pollub.pl

zneutralizowaniu reakcji układu immunologicznego na wprowadzone ciało obce. W powłoki biopolimerowe dodatkowo mogą zostać wbudowane substancje lecznicze. Dzięki temu uwalnianie leku nastąpi bezpośrednio w miejscu docelowym, a jego działanie będzie szybsze i skuteczniejsze. Leki będą przeciwdziałać stanom zapalnym jak również działać przeciwbólowo w pierwszych dniach po implantacji.

Polimery mają zbliżone właściwości mechaniczne i chemiczne do tkanek miękkich. Z powodu braku wolnych elektronów nie zachodzą procesy anodowe i katodowe [3]. W medycynie najczęściej stosowane są polimery biodegradowalne pochodzenia naturalnego, ponieważ organizm lepiej je akceptuje, nie są toksyczne, nie wywołują reakcji immunologicznych ani hemolizy [4]. Używane są polimery naturalne pochodzenia zarówno zwierzęcego jak i roślinnego. Zastosowanie polimerów zwierzęcych wiąże się z ryzykiem przenoszenia chorób, dlatego częściej wybiera się polimery roślinne. Coraz szerzej stosuje się również polimery syntetyczne, które zapewniają bioinertność, a w zależności od przeznaczenia można zmodyfikować ich powierzchnię, czy też dobrać właściwości mechaniczne [5]. W badaniach użyte zostały biopolimery takie jak polilaktyd i albumina, z których wytworzono powłoki. W oba polimery można wprowadzić leki, które będą uwalniane do organizmu w momencie degradacji powłoki. W związku z tym pierwszy zostanie uwolniony lek z powłoki zewnętrznej a jako ostatni z powłoki przylegającej do powierzchni metalu.

Celem pracy było określenie adhezji naniesionych powłok biopolimerowych na powierzchnię płytki tytanowej w oparciu o badania wytrzymałości na odrywanie powłok wykonane w oparciu o PN EN ISO 4624:2004.

2. Przedmiot i metodyka badań

Przedmiotem badań był czysty tytan gatunku Grade 2, na który po przygotowaniu powierzchni naniesiono powłoki biopolimerowe. Skład chemiczny tytanu stosowanego do badań zamieszczono w Tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny tytanu Grade 2 [dane producenta]

Pierwiastek	Fe	O	C	N	H	Ti
Maksymalna wartość [%]	0,250	0,250	0,080	0,030	0,015	reszta

Tytan w postaci blachy o grubości 0,5 mm (dostarczony przez Bibus Metals) pocięto na płytki o wymiarach 20x20 mm przy użyciu tarczy z nasypem diamentowym stosując chłodzenie wodne. Krawędzie płytek wyrównano następnie na papierze ściernym SiC o gradacji 400, również stosując chłodzenie wodne.

2.1. Przygotowanie powierzchni

Powierzchnia płytek była przygotowywana do nakładania powłok za pomocą trawienia lub piaskowania.

Przed właściwą obróbką każda płytka była odtłuszczana przez 5 minut w trzech związkach, w następującej kolejności: chloroform, aceton i alkohol etylowy 95%. Dzięki temu powierzchnie płytek były pozbawione zanieczyszczeń i kolejne procesy przebiegały równomiernie na całej powierzchni.

Następnym etapem przygotowania było trawienie płytek w roztworze kwasów HCl i H₂SO₄ o stężeniach odpowiednio 18% i 48%. Trawienie prowadzono w czasie 1 godz. przy temperaturze 70°C.

Alternatywną metodą chropowacenia powierzchni było piaskowanie. Piaskowanie wykonano przy zastosowaniu urządzenia Sandblast RL 5E (Prodonto-Optimed). Powierzchnia została poddana oddziaływaniu cząstek Al₂O₃ o granulacji ok. 100µm w strumieniu sprężonego powietrza. Proces trwał do momentu uzyskania równomiernie matowego wyglądu na całej powierzchni płytki.

2.2. Oczyszczenie powierzchni po trawieniu

Oczyszczanie powierzchni po trawieniu wykonano używając odczynnika Kroll 'a lub wykorzystując działanie ultradźwięków, a wygląd powierzchni oceniono wykorzystując mikroskopię SEM. Oczyszczanie miało na celu usunięcie produktów trawienia.

W odczynniku Kroll 'a (roztwór kwasów HF o stężeniu 40% i HNO₃ o stężeniu 65%) o temperaturze pokojowej płytki pojedynczo były zanurzane na 20 sekund.

Oczyszczanie ultradźwiękami polegało na zanurzeniu próbek w wodzie destylowanej o temperaturze 35°C w zbiorniku myjki ultradźwiękowej. Oczyszczanie ultradźwiękami trwało 15 minut. Po oczyszczaniu próbki były splukiwane wodą destylowaną i suszone.

2.3. Nanoszenie powłok

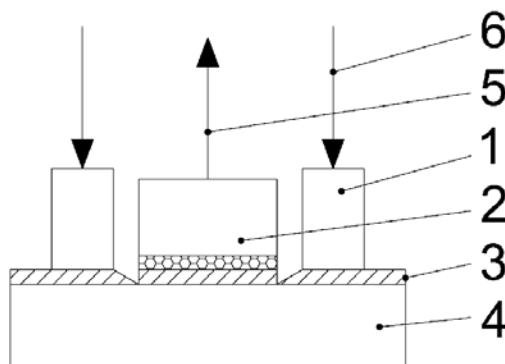
Nanoszono powłoki dwuwarstwowe, bezpośrednio na tytan nakładano albuminę, a następnie polilaktyd.

Albuminę z surowicy wołowej rozpuszczano w buforze fosforanowym o pH= 7,4 do stężenia 10%. Ze względu na hydrofilowość albuminy płytkę nawilżano wodą destylowaną przed naniesieniem na nią roztworu białkowego. Nadmiar wody odsączano z powierzchni płytki za pomocą bibuły filtracyjnej. Mikropipetą odmierzano 0,07 ml roztworu albuminy i przenoszono na przygotowaną powierzchnię płytki. Suszenie powłoki trwało ok. 25 minut przy zastosowaniu strumienia powietrza z wentylatora o osi prostopadłej do powierzchni płytki.

Drugą warstwę powłoki stanowił polilaktyd w postaci 5% roztworu w dichlorometanie. Płytki z naniesioną i wysuszoną powłoką białkową były zanurzane w roztworze polilaktydu i następnie suszone.

2.4. Ocena adhezji powłok

Ocena wytrzymałości na odrywanie powłok wykonana została zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie PN-EN ISO 4624:2004. Do powierzchni płytki tytanowej z naniesioną dwuwarstwową powłoką przyklejano trzpień o średnicy 8 mm. Po upływie czasu potrzebnego na związanie kleju całość montowano w specjalnie przygotowany uchwycie, którego schemat przedstawia rysunek 1, i poddano działaniu obciążenia rozciągającego w maszynie wytrzymałościowej.



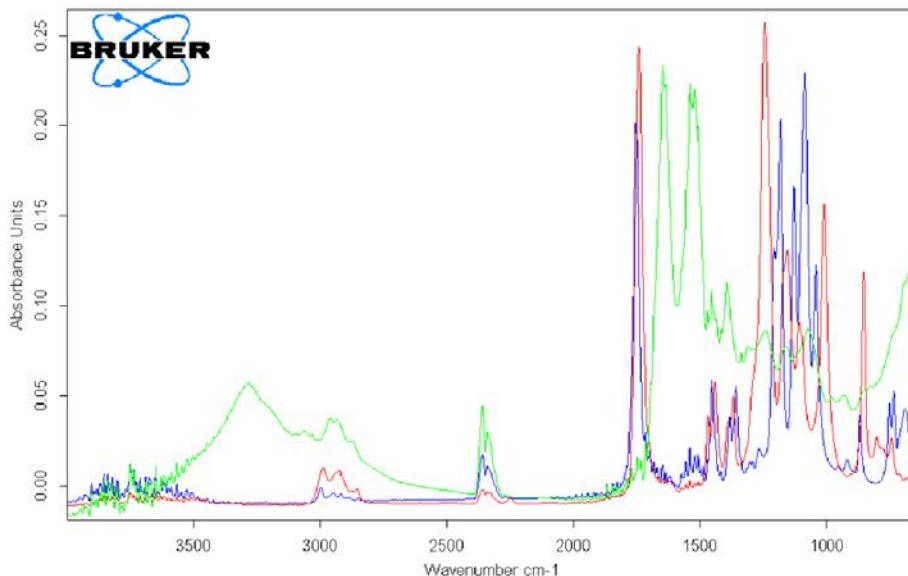
Rys. 1. Schemat uchwytu do badania adhezji, 1 – pierścień zewnętrzny, 2 – trzpień przyklejony do powłoki, 3 – powłoka, 4 – podłoże, 5 – siła odrywająca, 6 – reakcja podparcia [na podstawie 6]

Wytrzymałość na odrywanie dla wykonanych powłok określona była jako:

$$\sigma_{od} = \frac{F}{A} \quad (1)$$

gdzie: σ_{od} – wytrzymałość na odrywanie, F – maksymalna zarejestrowana siła, A – powierzchnia przyklejonego trzpienia.

Aby określić, czy zastosowany klej nie powoduje destrukcji wytworzonej powłoki wykonano analizę FTIR dla powłoki z naniesionym klejem (od strony przeciwnej), oraz samego kleju i czystej powłoki jako wzorców. Wyniki badań (rys. 2) potwierdzają brak obecności kleju na wewnętrznej stronie powłoki (pomiędzy powłoką i powierzchnią tytanu) – uwidaczniają to widma powyżej 2000 cm^{-1} .



Rys. 2. Widma FTIR dla powłok z klejem: linia zielona: widmo wewnętrznej strony badanej powłoki, linia czerwona – klej (wzorzec kleju), linia niebieska: polilaktyd (wzorzec) [opracowanie własne]

2.5. Oznaczenia

W celu skrócenia zapisu wprowadzono w badaniach i analizie następujące oznaczenia:

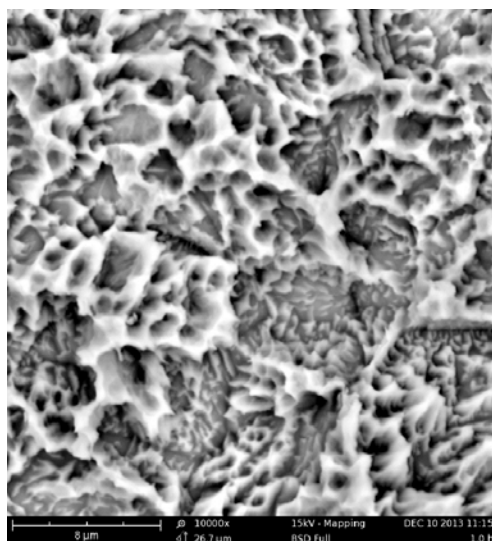
- WB – płytki nie oczyszczone po procesie trawienia,
- WK – płytki oczyszczone po wytrawianiu za pomocą odczynnika Kroll' a,
- WU – płytki oczyszczone po wytrawianiu przez ultradźwięki,
- P – płytki piaskowane przy wykorzystaniu Al₂O₃.

3. Wyniki badań i ich analiza

3.1. Ocena powierzchni

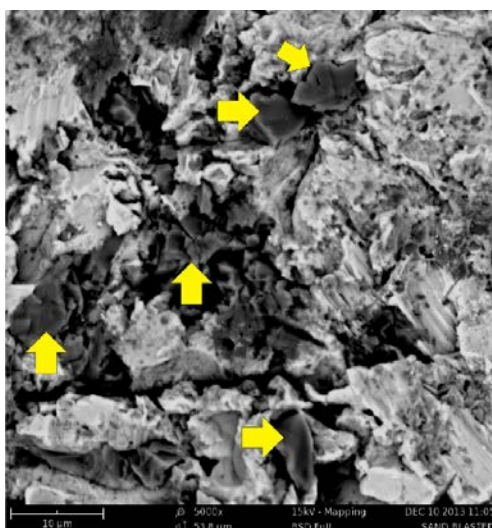
Oceny powierzchni dokonano przy wykorzystaniu mikroskopii SEM. Kontrola morfologii powierzchni płytek i wyglądu powłok wykonywana była na wszystkich etapach badań.

Na rysunku 3 przedstawiony zostały obraz z mikroskopii SEM prezentujący powierzchnię płytki po trawieniu. Trawienie spowodowało wzrost chropowatości powierzchni. Obserwuje się obecność mikro- i makrochropowatości oraz ostre krawędzie wzniesień, które mogą działać jako zaczepy mechaniczne, zwiększając siłę wiązania powłok.



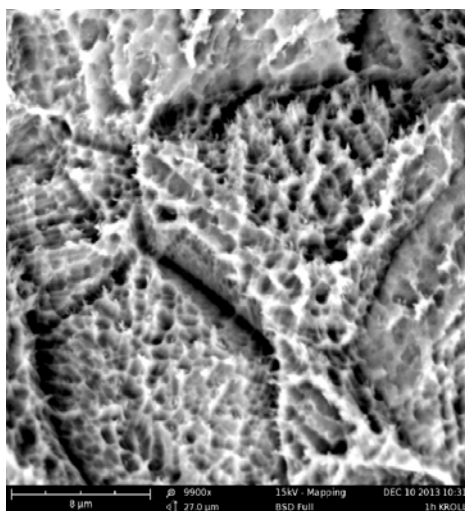
Rys. 3. Powierzchnia płytki tytanowej wytrawianej, SEM [opracowanie własne]

Przy zastosowaniu piaskowania otrzymana została powierzchnia również jest chropowata, ale widoczne są różnice w stosunku do powierzchni płytek trawionych. Krawędzie wgłębień są wygładzone. Na rysunku 4 widoczne są inkluzje Al_2O_3 w postaci ciemnych obszarów. Taka morfologia powierzchni również pozwala na dobre połączenie powłok z tytanem, jednakże obecność cząstek tlenku glinu może być niekorzystna w trwałości powłok.



Rys. 4. Powierzchnia płytki tytanowej piaskowanej, strzałki wskazują cząsteczki Al_2O_3 , SEM [opracowanie własne]

Oczyszczanie powierzchni z zastosowaniem odczynnika Kroll'a jak i ultradźwiękami miało na celu pozbycie się produktów osadzonych na powierzchni płytki podczas procesu trawienia. Procesy oczyszczania nie wprowadzają dużych zmian w morfologii powierzchni nadal jest ona silnie rozwinięta z obecnością makro- i mikro- chropowatości. Porównując strukturę płytki trawionej (rys. 3) i trawionych po oczyszczeniu jedną z dwóch metod (rys. 5 i rys. 6) można zaobserwować powstawanie szczelin widocznych jako ciemne pasma, dodatkowo zmniejsza się głębokość wgłębień chropowatości.

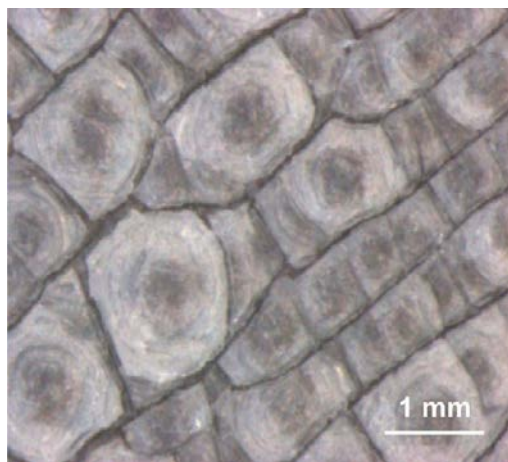


Rys. 5. Powierzchnia płytki tytanowej po oczyszczeniu odczynnikiem Kroll'a, SEM [opracowanie własne]



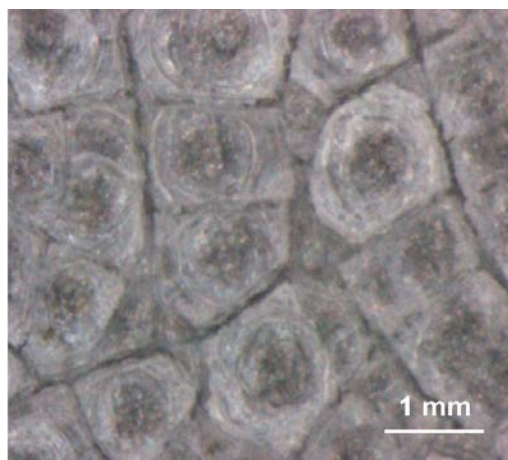
Rys.6. Powierzchnia płytki tytanowej po oczyszczeniu ultradźwiękami, SEM [opracowanie własne]

Na rysunku 7 przedstawiony został wygląd powłoki białkowej po wysuszeniu. Utworzyły się nieregularne struktury, powłoka wykazuje spękania z dużą ilością szczelin. Taka budowa powłoki umożliwi dobre połączenie z powłoką z polilaktydu, nakładaną w drugiej kolejności, która będzie miała możliwość wklिनowania się w powstałych szczelinach.



Rys. 7. Powierzchnia płytki tytanowej z nałożoną powłoką albuminową, mikroskop stereoskopowy [opracowanie własne]

Powłoka polilaktydowa pokryła cały obszar płytki i wniknęła w szczeliny powłoki białkowej. Obszar zmienił barwę na lekko mleczną. Uzyskano powłokę o równej powierzchni, bez spękań i szczelin (rys. 7 i 8).



Rys. 8. Powierzchnia płytki tytanowej z nałożoną powłoką albuminową i polilaktydową, mikroskop stereoskopowy [opracowanie własne]

3.2. Wytrzymałość na odrywanie

Najlepszą przyczepność miały powłoki naniesione na płytki trawione bez następnego oczyszczania (tab. 2, rys. 9). Ich średnia wytrzymałość na odrywanie wyniosła 0,88 MPa. Wytrzymałość na odrywanie powłok nakładanych na próbki trawione i oczyszczane zmniejszyła się, prawdopodobnie na skutek zmniejszenia chropowatości i wygładzenia powierzchni.

Najniższą wytrzymałość na odrywanie wykazały powłoki naniesione na płytki trawione i oczyszczone ultradźwiękami, średnie naprężenie wyniosło 0,37 MPa. Można więc stwierdzić, że zabiegi mające na celu oczyszczenie płytki z produktów trawienia wpływają niekorzystnie ponieważ osłabiają połączenie pomiędzy powierzchnią tytanu a powłoką. Oddziaływanie odczynnika Kroll'a prawdopodobnie zmniejszyło grubość warstwy tlenkowej, utworzonej w procesie trawienia, a której grubość i skład chemiczny mają decydujący wpływ na przyczepność powłok [7].

Tabela 2. Wyniki badań adhezji [opracowanie własne]

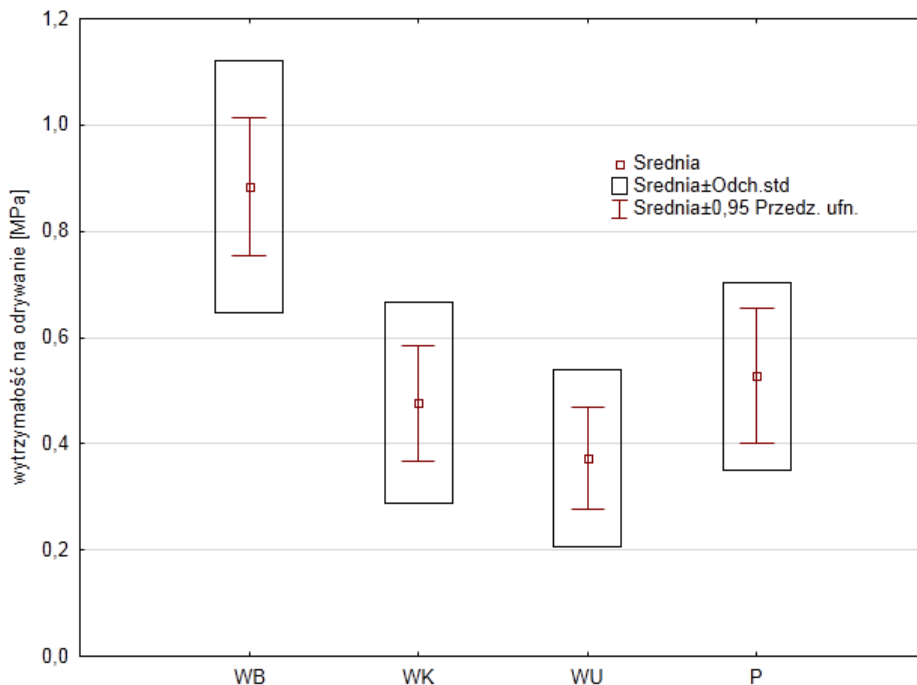
	σ_{od} [MPa]	odch.std. [MPa]	współczynnik zmienności [%]
WB	0,88	0,24	26,77
WK	0,48	0,19	39,76
WU	0,37	0,17	44,68
P	0,53	0,18	33,48

Przy zastosowaniu piaskowania wartość wytrzymałości na odrywanie (0,53 MPa) była zbliżona do wartości uzyskiwanych dla powłok naniesionych na płytki trawione i oczyszczane odczynnikiem Kroll'a (0,48 MPa).

Różnice istotne statystycznie dla wytrzymałości na odrywanie występują pomiędzy wartościami uzyskanymi dla próbek trawionych i pozostałymi trzema grupami (tab. 3). Pomimo podobnej morfologii powierzchni próbki piaskowane wykazują znacznie niższe wartości. Można tu wnioskować o negatywnym oddziaływaniu cząstek Al_2O_3 wbitych w powierzchnię tytanu po piaskowaniu.

Tabela 3. Wyniki testu t dla prób zależnych; poziom p, na czerwono zaznaczono różnice istotne z $p < 0,05$ [opracowanie własne]

	WB	WK	WU	P
WB	1,000000	0,000741	0,000067	0,002307
WK	0,000741	1,000000	0,122768	0,362246
WU	0,000067	0,122768	1,000000	0,056390
P	0,002307	0,362246	0,056390	1,000000



Rys. 9. Wytrzymałość powłok na odrywanie [opracowanie własne]

4. Wnioski

Morfologia powierzchni po procesie trawienia i piaskowania wykazała silne rozwinięcie powierzchni, wzrost chropowatości, obecność mikro- i makrochropowatości oraz ostre krawędzie wzniesień chropowatości. Proces oczyszczania zmniejszył chropowatość i wygładzał ostre zakończenia wzniesień, co prawdopodobnie osłabiało przyczepność powłok do płytek. Efekt ten mógł być również spowodowany zmniejszeniem grubości warstewki tlenkowej na tytanie.

Dzięki powstałym po wysuszeniu powłoki albuminowej spękanym strukturom możliwe jest dobre połączenie następnej nakładanej warstwy dzięki jej wkliniowywaniu się w powstałe szczeliny.

Najlepszą wytrzymałość na odrywanie powłok uzyskano dla próbek trawionych (WB) $\sigma_{od}=0,88$ MPa, a najniższą wartość uzyskano dla płytek trawionych i oczyszczanych ultradźwiękami ($\sigma_{sr}=0,37$ MPa). Wskazane jest przeprowadzenie dalszych badań, których celem byłoby określenie składu i grubości warstwy tlenkowej po obydwu procesach przygotowania powierzchni.

Zastosowanie piaskowania, jako efektywnej metody przygotowania powierzchni, okazało się mało obiecujące ze względu na niską wartość wytrzymałości na odrywanie ($\sigma_{od}=0,53\text{MPa}$) oraz ryzyko przedostawania się do organizmu cząsteczek tlenku glinu, co mogłoby się wiązać z dalszymi powikłaniami.

Podziękowania

Autorzy składają serdeczne podziękowania dla Pani dr Anny Belcarz z Katedry Biochemii i Biotechnologii Uniwersytetu Medycznego w Lublinie za pomoc przy realizacji badań.

Literatura

1. Borowski J., Ziółkiewicz S., *Advanced forming technologies and nanostructured materials*, Poznań, Instytut Obróbki Plastycznej (INOP), 2012.
2. Wierchoń T., Czarnowska E., Krupa D., *Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej Warszawa, 2004.
3. Leda H., *Materiały inżynierskie w zastosowaniach biomedycznych*, Poznań, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2012.
4. Gajowy J., Bednarz P., Laska J., *Degradacja mieszanin polimerowych poliuretanu z polilaktydem w symulowanym środowisku biologicznym*, *Inżynieria Biomateriałów*, 2009, nr 89-91, s. 214-217.
5. Martowicz M., Laska J., *Biomateriały polimerowe w regeneracji ubytków skóry*, *Inżynieria Biomateriałów*, 2010, nr 95, s 2-9.
6. PN EN ISO 4624:2004 Farby i lakiery. Próba odrywania do oceny przyczepności.
7. Molitor P., Barron V., Young T.: Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 21 (2001) 129-136.

Adhezja powłok biopolimerowych do powierzchni tytanu

Streszczenie

Przedmiotem badań była adhezja biopolimerowych powłok naniesionych na powierzchnię tytanu. Określono wpływ sposobu przygotowania powierzchni tytanu na przyczepność powłok biopolimerowych. Płytki przed naniesieniem powłok były odfuszczone, trawione i oczyszczane dwoma sposobami z produktów trawienia: odczynnikami Kroll'a i ultradźwiękami. Na tak przygotowaną powierzchnię nakładano powłoki z albuminy i polilaktydu. Końcowym etapem była ocena wytrzymałości na odrywanie wykonana zgodnie z normą PN-EN ISO 4624:2004. W trakcie badań kontrolowana i analizowana była morfologia powierzchni płytek tytanowych oraz powłok przy wykorzystaniu mikroskopii świetlnej i SEM. Dzięki trawieniu uzyskano silne rozwinięcie powierzchni (wzrost chropowatości) zwiększające adhezję powłok. Obserwowano również w wierzchołkach chropowatości obecność ostrych zakończeń, które mogą pełnić rolę zaczepów mechanicznych. Najwyższą przyczepność ($\sigma_{od}=0,88\pm 0,24\text{MPa}$) wykazały powłoki naniesione na

plytki, które przygotowano tylko przez trawienie. Powłoki naniesione na płytki piaskowane bądź wytrawiane i oczyszczane miały zbliżoną wytrzymałość na odrywanie. Wytrzymałość na odrywanie powłok dla płytek trawionych bez następnego oczyszczania była prawie dwukrotnie wyższa niż w pozostałych grupach.

The adhesion of biopolymer coatings to the titanium surface

Abstract

The object of the study was the adhesion of biopolymer coatings applied to the titanium surface. The influence of the titanium surface preparation method on the adhesion of biopolymer coatings. Before applying the coatings specimens were degreased and etched followed by two methods of cleaning: Kroll reagent and ultrasound. The surface prepared as above were coated with albumin and/or polylactide followed by drying. The breaking strength was tested in accordance with PN-EN ISO 4624:2004. During the research there were controlled and analyzed the morphology of Through the etching there was obtained surface development (increase of roughness), increasing the adhesion of coatings. There was also observed in the peeks of roughness the presence of sharp vertices endings, which may act as mechanical coupling. The highest adhesion (breaking strength $\sigma_{br} = 0.88 \pm 0.24$ MPa) showed the coatings applied to the plates, which were prepared by etching only. Coatings applied to sandblasted or etched plates and treated had similar breaking strength. Breaking strength of coatings for etched only specimens was almost twice higher than in the other groups.

Badania mikrostrukturalne powłoki cermetalowej wytworzonej metodą natryskiwania cieplnego

1. Wstęp

Metody natryskiwania cieplnego wykorzystywane są do wytwarzania powłok z materiałów metalicznych, ceramicznych, a także tworzyw sztucznych. W tym celu mogą być stosowane różne technologie [1–3], zarówno te dłużej znane tak jak np. natryskiwanie plazmowe [4] jak i nowsze np. technologie natryskiwania zimnym [5] lub gorącym gazem [6]. Zastosowanie metod natryskiwania cieplnego jest szerokie, szczególnie ze względu na możliwość stosowania niemalże dla każdego rodzaju podłoża. Natryskiwane cząstki mogą znajdować się w stanie: stopionym, pół stopionym i niestopionym. Charakterystyczną cechą natryskiwania cieplnego jest to, iż w trakcie nakładania powłoki nie występuje nadtopienie materiału podłoża oraz to, że natryskiwanie nie powoduje zmian w mikrostrukturze materiału podłoża. Wykonane powłoki można poddawać procesom obróbki cieplnej które w korzystny sposób mogą wpływać na mikrostrukturę i właściwości eksploatacyjne powłok [3,7,8].

Powłoki cermetalowe posiadają właściwości pośrednie pomiędzy właściwościami metali oraz ceramiki. Istotne wydają się być prowadzenie badań mających na celu opis mikrostruktury powłok cermetalowych. Badania takie umożliwiają np. weryfikację doboru parametrów procesu technologicznego wytwarzania powłok [9,10]. Mikrostruktura powłok wpływa na ich odporność na różne rodzaje zużycia [6,8].

Celem pracy było zbadanie mikrostruktury powłoki cermetalowej NiMoAl/ZrO₂+30%CaO wytworzonej metodą natryskiwania cieplnego oraz wykonanie badań składu chemicznego i mikrotwardości oraz wykonanie badań składu chemicznego i mikrotwardości.

1.1. Materiały stosowane na powłoki cermetalowe

Główną zaletą materiałów cerametalowych jest to, że ich właściwości stanowią syntezę właściwości ceramiki i stopów metali. Zastosowanie tworzyw z tej grupy materiałowej, w celu wytwarzania powłok na elementach maszyn i urządzeń, może powodować zwiększenie odporności na różne rodzaje niszczenia takie jak zużycie ścierne, erozyjne, kawitacyjne, adhezyjne oraz

¹ Email: iwonalenart29@wp.pl, Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, www.wmpollub.pl

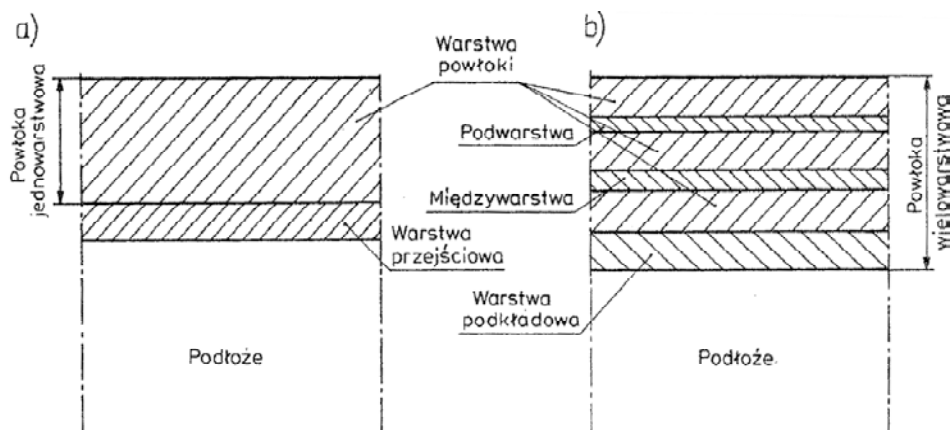
² Email: m.szala@pollub.pl, Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny,
Katedra Inżynierii Materiałowej, www.kim.pollub.pl

wytworzenie barier cieplnych itp. [1–4,6,11–13]. Najczęściej stosowanymi materiałami w technologii natryskiwania cieplnego są [3]:

- materiały jednofazowe, takie jak metale, stopy metali, stopy intermetaliczne, ceramika i tworzywa polimerowe,
- materiały kompozytowe, takie jak cermetale (WC/Co , $Cr_3C_2/NiCr$, $NiCrAlY/Al_2O_3$, itp.),
- tworzywa gradientowe (functionally gradient materials FGM) itp.

1.2. Budowa powłoki natryskiwanej

Powłoka – warstwa materiału wytworzona w sposób naturalny lub sztuczny albo nałożona sztucznie na powierzchnię przedmiotu wykonanego z innego materiału, w celu uzyskania określonych właściwości technicznych lub dekoracyjnych [14]. Uproszczony model powłoki przedstawiono na rysunku 1.

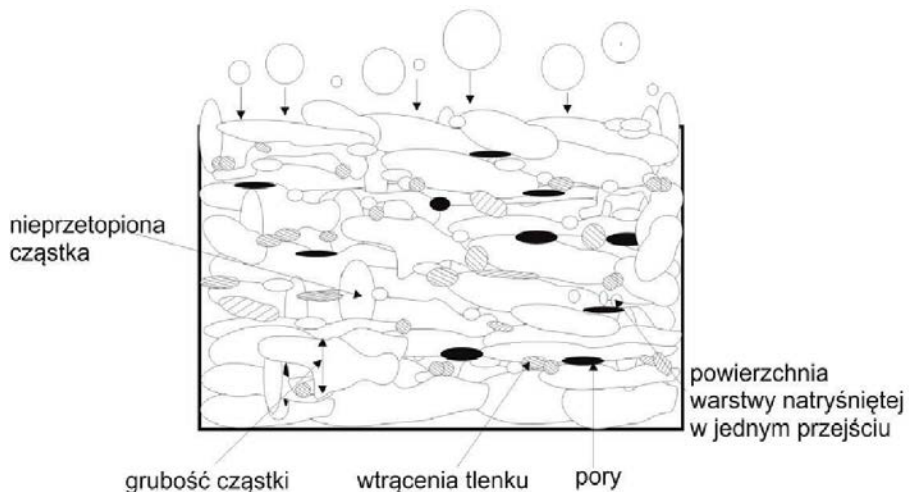


Rys. 1. Schemat budowy powłoki: a) jednowarstwowej, b) wielowarstwowej [14]

Powłoka jednowarstwowa jest to powłoka nałożona na odpowiednio przygotowane podłoże w jednym procesie lub operacji technologicznej, składająca się z jednej warstwy materiału. *Powłoka wielowarstwowa* jest to powłoka składająca się z dwóch lub więcej materiałów, przy czym mogą to być warstwy tego samego materiału rozdzielone podwarstwą, bądź różnych materiałów i wtedy może ale nie musi, być stosowana podwarstwa. Powłoki jednowarstwowe możemy podzielić ze względu na skład na: jednoskładnikowe i wieloskładnikowe. Powłoki jednoskładnikowe zawierają jeden składnik np. pierwiastek (chromu) lub związek (azotek tytanu). Natomiast powłoki wieloskładnikowe są zbudowane z kilku składników materiałowych [14].

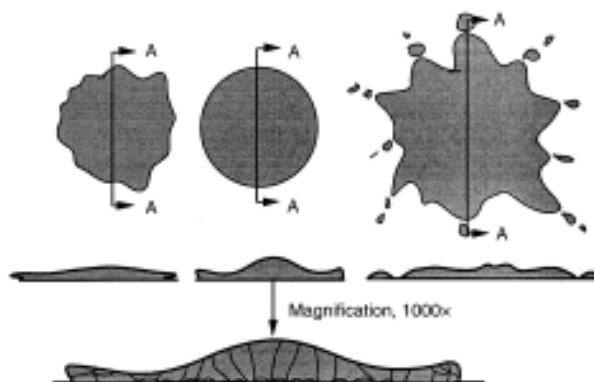
Na rysunku 2 przedstawiony jest schemat przekroju poprzecznego powłoki natryskiwanej cieplnie. W budowie tej powłoki wyróżniamy pojedyncze cząsteczki, które nazywamy lamelami. Podczas trwania procesu nakładania

warstwowo powłok w przekroju zauważa się wtrącenia tlenku, a także występującą porowatość, która jest charakterystyczna dla tego typu powłok [7].



Rys. 2. Mikrostruktura powłoki natryskiwanej ciepłnie [2]

Natomiast rysunek 3 przedstawia pojedynczą cząstkę powłoki natryskiwaną na powierzchnię. W chwili nałożenia cząstka ulega całkowicie lub też częściowo stopieniu. Podczas uderzenia w podłoże cząstka ulega spłaszczeniu i krystalizacji, mogą występować pęknięcia. Brzegi cząstki i jej powierzchnia są na ogół nie równe. Cząstki, które nie uległy przetopieniu, podobnie dla cząstek o niewielkiej energii kinetycznej [3,7].



Rys. 3. Kształt typowej dla natryskiwania ciepłnego cząstki [3]

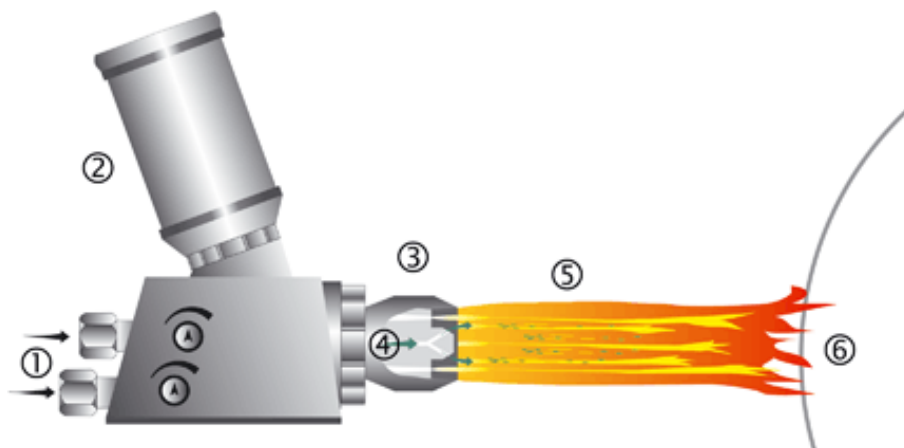
1.3. Metody ciepłe wytwarzania powłok

Istnieje wiele technologii pozwalających na wytwarzanie warstw, powłok lub powłok na warstwach wierzchnich. Mogą to być metody należące zarówno do grupy technologii napawania, szerzej opisane w pozycji [1] literatury, jak i te z grupy procesów natryskiwania cieplnego [3]. Do najczęściej stosowanych metod natryskiwania cieplnego należą [2,12]:

- natryskiwanie płomieniowe poddźwiękowe,
- natryskiwanie naddźwiękowe,
- natryskiwanie łukowe,
- natryskiwanie plazmowe.

1.3.1. Natryskiwanie płomieniowe poddźwiękowe

Metoda natryskiwania płomieniowo-proszkowego poddźwiękowego (rys. 3) jest stosowana do uzyskania wysokiej odporności na zużycia ścierne, adhezyjne, korozyjne, erozyjne, żaroodporne oraz udarowości. Proces charakteryzuje się tym, iż proszek jest podawany do komory płomienia gazowego. Dochodzi do jego stopienia oraz pod wpływem ciśnienia gazów jest wyrzucany na powierzchnię przedmiotu [1]. Jeżeli jest to konieczne, do nadania cząsteczkom przyspieszenia może zostać użyty dodatkowy gaz (np. argon lub azot). Różnorodność środka natryskowego obejmuje w przypadku proszków ponad 100 różnych surowców. Obróbkę cieplną wytworzonej powłoki realizować można za pomocą palników acetylenowo-tlenowych. Ponowne przetopienie powłoki zwiększa jej przyczepność do podłoża oraz powoduje, iż powłoka staje się szczelna na gazy i ciecze [15].



Rys. 3. Budowa palnika do natryskiwania płomieniowo-proszkowego poddźwiękowego:
1-acetylen/tlen, 2-pojemnik z proszkiem, 3-dysza natryskowa, 4-komora mieszania gazów,
5-płomień acetylenowo-tlenowy i cząsteczki natryskiwane proszku, 6-podłoże [12]

Ważnym elementem w palniku do natryskiwania płomieniowo proszkowego poddźwiękowego jest dysza natryskowa, z której wydobywa się płomień gazowy ze stopionym proszkiem. Należy ona do elementów wymiennych i możemy na przykład stosować palnik wyposażony w przedłużoną końcówkę. Zastosowanie takiej końcówki pozwala natryskiwać powierzchnię wewnętrzną przedmiotów obrotowych [1,7]. Zakres zastosowania opisanej metody to na przykład tuleje, rolki do przenośników wałkowych, obsady łożysk, wentylatory, wirniki wyłaczarek ślimakowych itp. [1,12,15].

Celem pracy było zbadanie mikrostruktury powłoki cermetalowej NiMoAl/ZrO₂+30%CaO wytworzonej metodą natryskiwania cieplnego oraz wykonanie badań składu chemicznego i mikrotwardości oraz wykonanie badań składu chemicznego i mikrotwardości.

2. Materiał do badań

Badaną powłokę wykonano metodą natryskiwania cieplnego płomieniowo-proszkowego poddźwiękowego palnikiem Uni – Spray – Jet firmy Amil na płycie próbnej wykonanej ze stali gat. S235JR, nominalny skład chemiczny stali zawarto w tabeli 1. Warstwę wiążącą pod powłokę cermetalową wykonano proszkiem AMI 3452.6 NiMoAl. Skład chemiczny proszku podano w tabeli 2. Warstwę cermetalową natryskiwano mieszaniną proszku AMI 3452.6 oraz 30% proszku AMI 6602.2 – NiMoAl/30%(ZrO₂+30%CaO). Nominalny skład proszku AMI 6602.2 podano w tabeli 3.

Tabela 1. Nominalny skład chemiczny stali S235JR

Składnik	C	Mn	P	S	Fe
Zawartość [%]	0,17	1,4	0,045	0,045	reszta

Tabela 2. Nominalny skład chemiczny proszku AMI 3452.6 (NiMoAl)

Składnik	Al	Mo	Fe	Si	Ni
Zawartość [%]	5,2	4,9	0,8	0,4	reszta

Tabela 3. Nominalny skład chemiczny proszku AMI 6602.2 (ZrO₂+30%CaO)

Składnik	ZrO ₂	CaO	Hf	MgO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Zawartość [%]	67,4	30,1	1,7	0,15	0,15	0,2	<0,1

Przygotowaną mieszaninę proszków podawano do palnika w strumieniu argonu, z podajnika fluidalnego. Przed natryskiwaniem powłoki, podłoże zostało umyte acetonem, a także poddane obróbce strumieniowo – ścierniej ziarnem korundowym 80mesh. Parametry natryskiwania powłoki z mieszaniny proszków były zgodne z zaleceniami do natryskiwania powłok z proszków ceramicznych i przedstawiały się następująco:

- dysza do natryskiwania USJ-HT,
- dysza systemu podawania proszku S,
- ciśnienie robocze tlenu 0,3MPa,
- ciśnienie robocze acetylenu 0,07MPa,
- położenie zaworu acetylenu N,
- położenie zaworu dozowania proszku M,
- odległość natryskiwania 180mm.

3. Metodyka badań

Próbki do badań mikroskopowych oraz do badań mikrotwardości wycięto z płyty próbnej przy użyciu przecinarki metalograficznej. Przed wycięciem, próbki przeznaczone do badań mikrostrukturalnych zostały zaimpregnowane w żywicy epoksydowej Epidian 5. Wykonano przekrój poprzeczny powłoki zainkludowanej w żywicy samoutwardzalnej Dural. Powierzchnia zglądu metalograficznego została przygotowana na szlifierko-polerce Buehler MetaServ z głowicą Vector LC250. W celu uzyskania gładkiej powierzchni użyto papierów o ziarnistości: 240, 320, 400, 800. W końcowym etapie zgląd został wypolerowany sukmem polerskim z zastosowaniem diamentowej zawiesiny o ziarnistości 3 μ m.

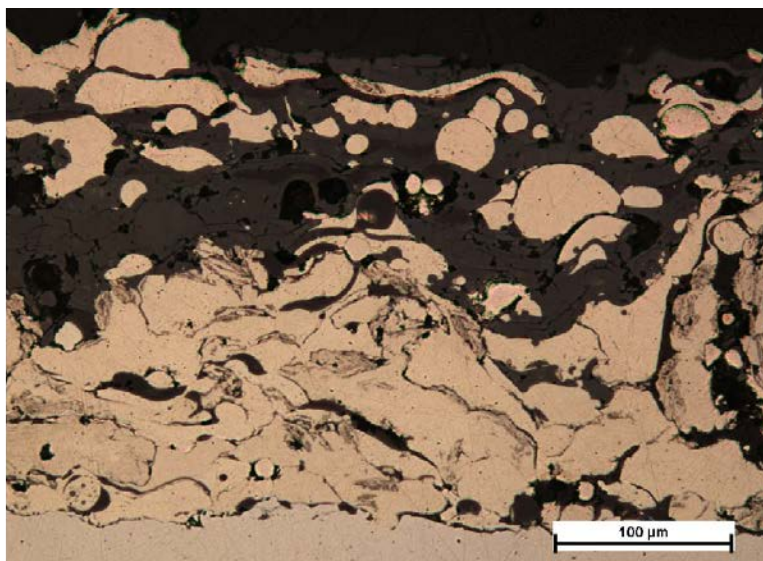
Fotografie mikrostruktury powłoki wykonano na przekrojach poprzecznych powłok przy użyciu mikroskopu metalograficznego Nikon Eclipse MA200. Fotografie powierzchni powłoki sporządzono za pomocą mikroskopu skaningowego Phenom World ProX, i w wybranych punktach i obszarach na powierzchni powłoki, wykonano analizę składu chemicznego metodą EDS.

Na podstawie obrazów mikrostrukturalnych przekrojów powłoki dokonano ilościowej analizy mikrostruktury powłoki. Przy użyciu programu ImagePro scharakteryzowano grubość powłoki, porowatość zamkniętą oraz opisano parametry geometryczne charakteryzujące mikrostrukturę powłoki. Badania prowadzono w oparciu o obrazy otrzymane w wyniku binaryzacji fotografii wykonanych na mikroskopie Nikon Eclipse MA200.

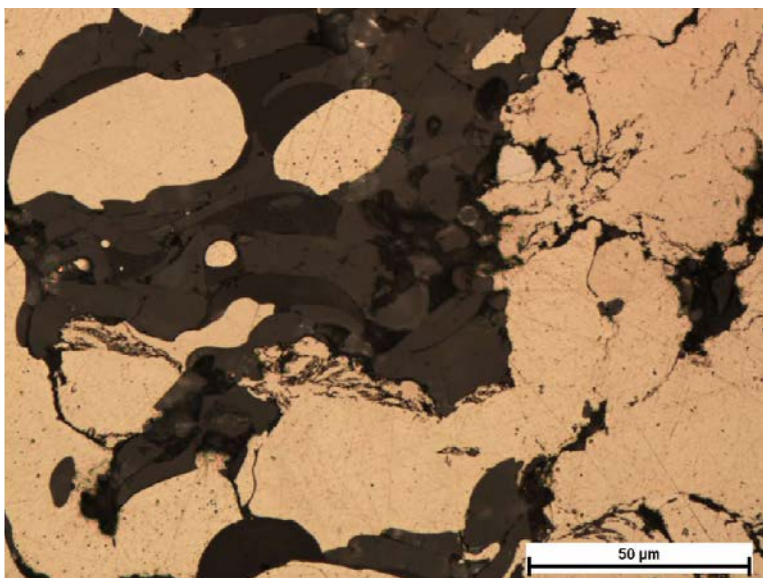
Mikrotwardości powłoki zmierzono na mikrotwardościomierzu FM-800 metodą Vickersa. Stosowane obciążenie wgłębniaka wynosiło 25 G, a czas obciążenia wynosił 15s. Na przekroju próbki, wykonano po 23 odciski w losowo wybranych punktach zarówno dla powłoki jak i dla obszarów podłoża lokalizowanych w obszarze przejściowym powłoka-podłoże. Twardość powłoki została zmierzona wyłącznie w warstwie metalicznej (wykonanie pomiarów mikrotwardości w cząstkach ceramicznych dawało nieostry obraz odcisków). Odrzucono skrajne wartości mikrotwardości i przy użyciu pomocą programu STATISTICA porównano otrzymane wyniki pomiarów.

4. Wyniki i ich analiza

Rysunki 4 i 9 przedstawiają mikrostrukturę badanej dwuwarstwowej powłoki wykonanej metodą natryskiwaną cieplnego, proszkami NiMoAl/ZrO₂+30%CaO.

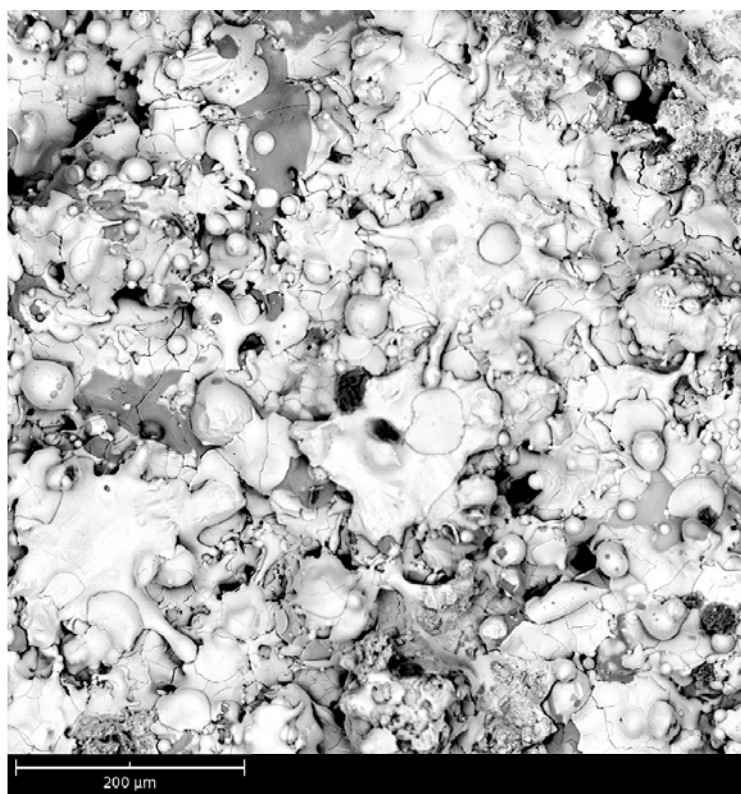


Rys. 4. Mikrostruktura powłoki NiMoAl/30%(ZrO₂+30%CaO), mikroskop metalograficzny



Rys. 5. Mikrostruktura powłoki NiMoAl/30%(ZrO₂+30%CaO), mikroskop metalograficzny

Jej mikrostrukturę cechuje budowa lamelarna. Lamelle powstają w wyniku uderzenia w natryskiwane podłoże roztopionych oraz częściowo stopionych ziaren proszku. Ich charakterystyczny wydłużony w kierunku równoległym do powierzchni kształt (rys. 4 i 5) związany jest z technologią natryskiwania cieplnego. W mikrostrukturze powłok obserwuje się obecność pęknięć, nieprzetopionych ziaren proszku oraz porowatość. Obszary widoczne jako ciemne punkty na fotografiach 4 i 5 to pustki lub pory (porowatość zamknięta) które są charakterystyczne dla powłoki natryskiwanej cieplnie [2,3,9,10]. Również można zauważyć warstwy tlenków uformowane w wyniku procesu natryskiwania. Nie odnotowano pęknięć sięgających podłoża co może być potwierdzeniem odpowiedniego doboru parametrów natryskiwania powłoki. Na przekroju powłoki (rys. 4) można zidentyfikować umiejscowienie powierzchni rozdzielającej poszczególne warstwy powłoki tj. pierwszą warstwę: AMI 3452.6 (bliżej podłoża) oraz drugą warstwę powłoki wykonaną z mieszaniny proszków AMI 3452.6 oraz AMI 6602.2. Średnia grubość powłoki wynosiła ok. 270µm.

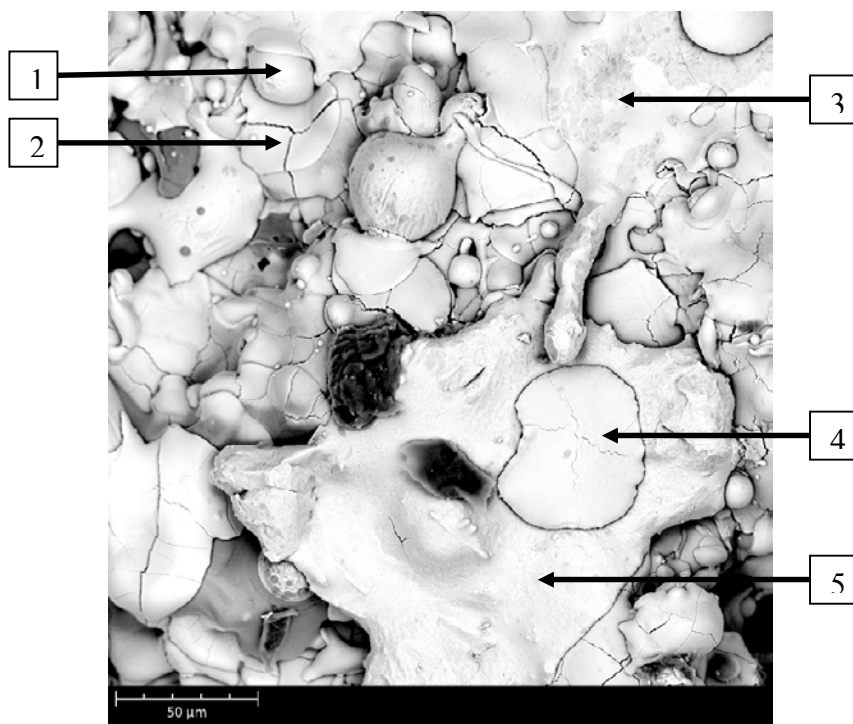


Rys. 6. Mikrostruktura powierzchni powłoki cermetalowej
 $\text{NiMoAl}/30\%(\text{ZrO}_2+30\%\text{CaO})$, SEM

Na powierzchni powłoki (rys. 6) zidentyfikowano obecność typowych dla natryskiwania cieplnego (przedstawionych na rysunku 3) struktur zastygniętych cząstek natryskiwanego proszku, zaobserwowano obecność pęknięć oraz nieprzetopionych cząstek proszku. Rozmiary nieprzetopionych cząstek proszku zawierają się w zakresie wielkości ziaren proszków użytych do natryskiwania, czyli 15-125 μm (rys. 6 i 7). Obecne w mikrostrukturze powłoki, nieprzetopione ziarna proszków mogą być stopione w procesie powtórnego przetapiania powierzchni powłoki. Na powierzchni powłoki widoczne są również, kuliste obszary (rys. 7 w punkcie numer 1), które mogą powstawać w wyniku krystalizacji drobin natryskiwanego proszku które, podczas natryskiwania miały temperaturę niższą od ich temperatury topnienia.

Wyniki mikroanalizy składu chemicznego EDS w wybranych punktach powierzchni powłoki z rysunku 6, przedstawiono na rys. 7 dla punktów 1-5, i w tabeli 4. Stwierdzono występowanie znacznie mniejszej ilości pęknięć w punktach (3 i 5) należących do obszarów bogatych w Ni i Al, tworzących metalową osnowę powłoki (wyniki analizy składu zawarte w tabeli 4). Pęknięcia występują głównie w miejscach występowania podwyższonej zawartości Zr oraz Ca (punkty 2 i 4). Wymienione składniki mogą tworzyć ceramikę którą cechuje znaczna kruchość i niska odporność na zmiany temperatury. W procesie natryskiwania cząstki natryskiwane uderzają z dużą prędkością w powierzchnie oraz mogą podlegać oddziaływaniu dużego gradientu temperatury, co tłumaczyło by fakt iż obszary o wyższej zawartości pierwiastków tworzących obszary ceramiczne cechuje większa liczba pęknięć niż w obszarach bogatszych w Ni i Al.

We wszystkich badanych obszarach zidentyfikowano znaczną zawartość tlenu (tab. 4). Wchodzi on w skład ceramiki oraz mógł zostać wprowadzony do powłoki w wyniku kontaktu natryskiwanego materiału z powietrzem.

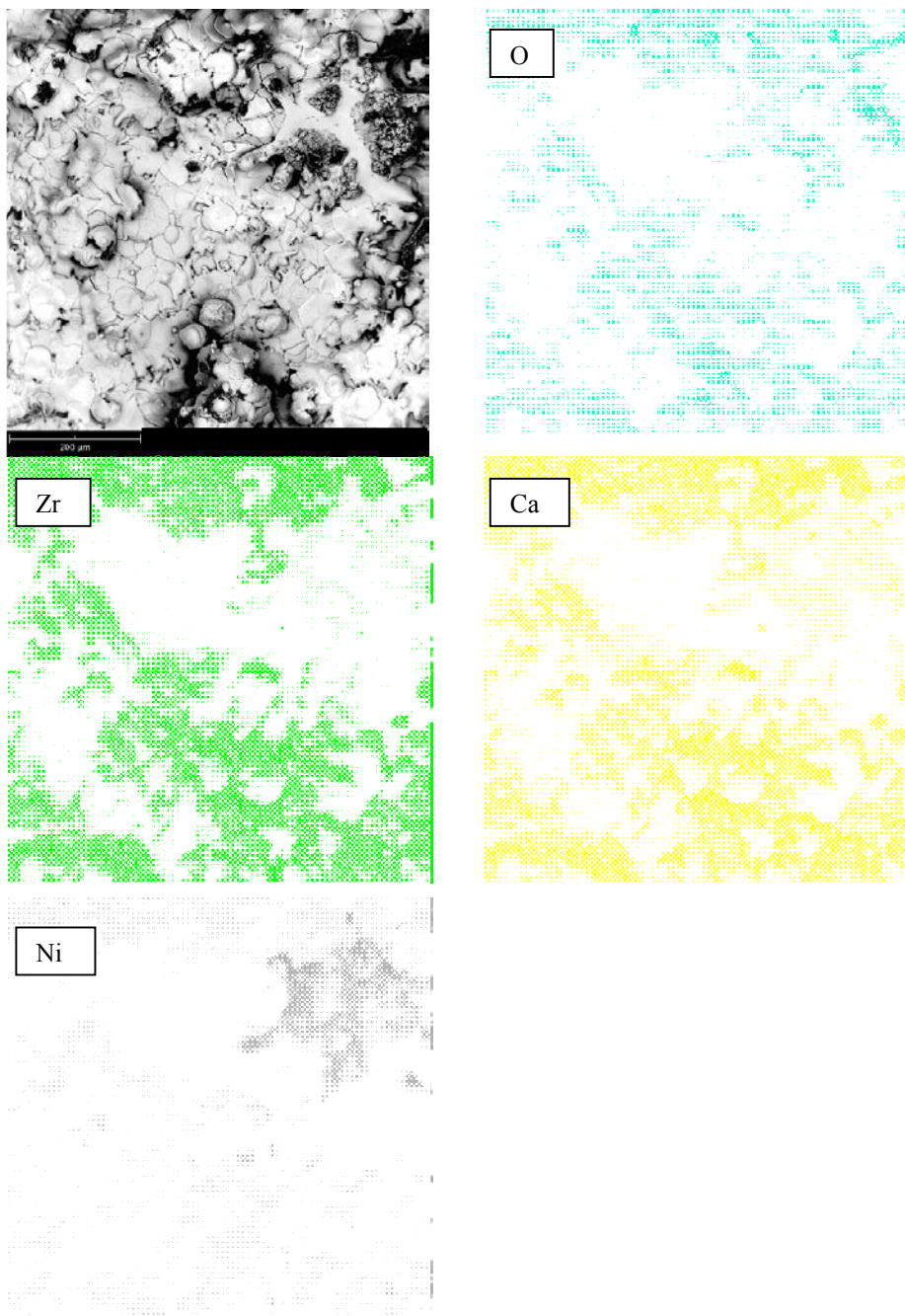


Rys. 7. Oznaczenie miejsc mikroanalizy składu chemicznego EDS na powierzchni powłoki

Tabela 4. Wyniki mikroanalizy składu chemicznego punktów z rysunku 7

punkt	Udział głównych pierwiastków [% wag.]					
	Ni	O	Al	Zr	Ca	Fe
1	71,5±0,50	12,3±0,28	9,8±0,18	3,9±0,15	0,9±0,04	1,6±0,08
2	-	35,9±0,93	-	45,4±0,36	18,8±0,18	-
3	47,0±0,37	28,7±0,37	24,3±0,21	-	-	-
4	-	39,5±0,79	-	43,0±0,31	17,5±0,15	-
5	88,8±0,62	5,2±0,20	2,9±0,12	-	-	3,1±0,10

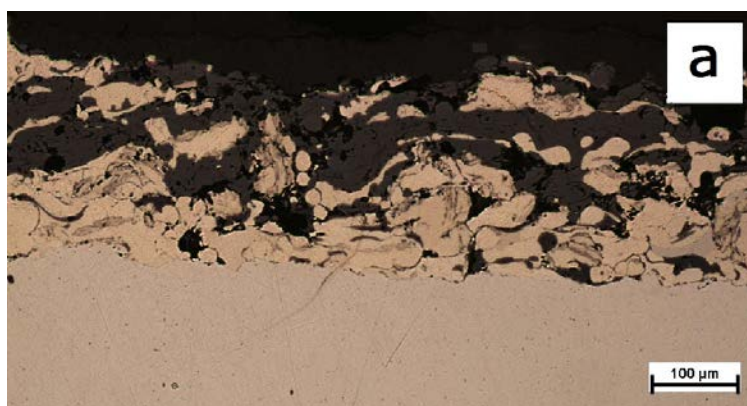
Na podstawie rys. 8 stwierdzono nierównomierny rozkład pierwiastków tworzących powłokę. W miejscach występowania tlenu odnotowuje się podwyższoną zawartość Zr i Ca, co może świadczyć o obecności w tych obszarach tlenków ZrO_2 i CaO . Natomiast w obszarach o podwyższonej zawartości Ni lokalizuje się obniżoną zawartość Zr i Ca.



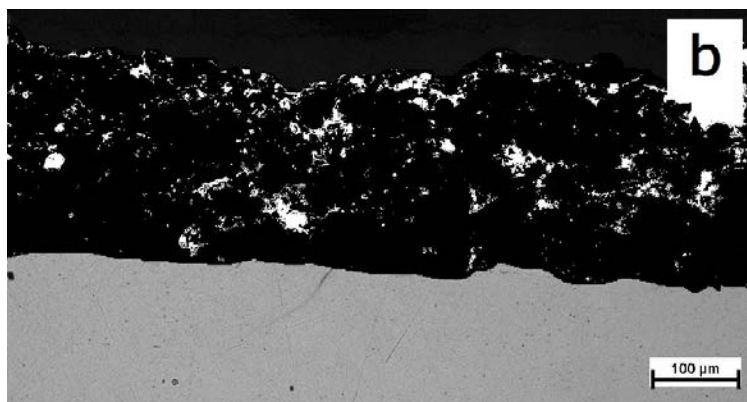
Rys. 8. Badana powierzchnia (SEM) oraz wyniki mikroanalizy składu chemicznego w wybranym mikroobszarze powłoki NiMoAl/30%(ZrO₂+30%CaO)

Na rysunku 9 przedstawiono przykładową powierzchnię oraz jej obraz binarny (rys. 10). Wyniki ilościowej oceny mikrostruktury zamieszczono w tabeli 5. Na podstawie wyników analizy obrazu (tab. 5) zidentyfikowano 301 porów zamkniętych. Obliczona porowatość powłoki wynosi 3,35%, co w porównaniu z danymi literaturowymi np. [8] podawanymi dla innych powłok cermetalowych jest stosunkowo niską wartością. Wysoka porowatość powłok może być korzystna w przypadku ich eksploatacji w warunkach tarcia mokrego, pory mogą zostać nasączone środkiem smarnym.

Wielkości zidentyfikowanych porów opisywane za pomocą średnic Fereta zwierają się w zakresie od 0,7 do 81,23 μm . Obliczono parametr okrągłości, dla którego wartość wynosząca 1 oznacza obiekt okrągły, natomiast wartości większe oznaczają, że mierzony obiekt przyjmował kształt różny od okrągłego. Kształt porowatości wyraźnie odbiega od okrągłego (wartość średnia 1,81) co może być związane z technologią wytwarzania powłok i potwierdza utworzenie lamelarnej mikrostruktury.



Rys. 9. Wybrana fotografia mikrostruktury przygotowana do analizy obrazu

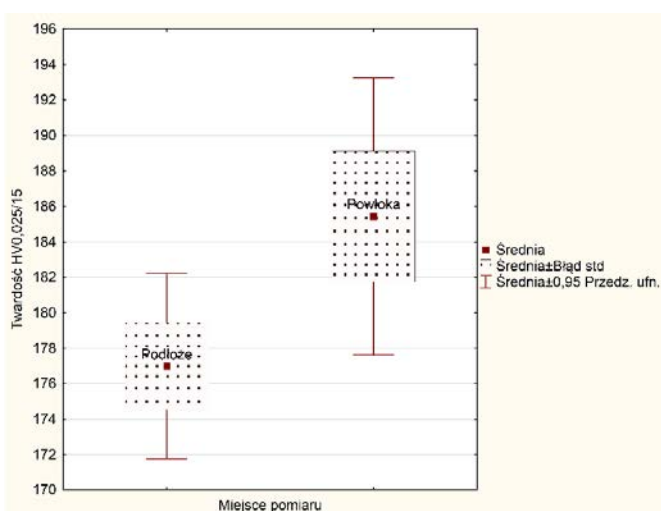


Rys. 10. Obraz binarny powłoki przygotowany do analizy na podstawie obrazu z rysunku 9

Tabela 5. Wyniki analizy obrazu dla badanej powłoki cermetalowej

Całkowita powierzchnia porów w powłoce		408325 μm^2	
Udział powierzchniowy porów w powłoce		3,35 %	
Liczba obiektów		301	
Obwód [μm]	min	max	średnia
	4,75	721	26,47
Okrągłość [-]	min	max	średnia
	1,00	12,60	1,81
Feret min [μm]	min	max	średnia
	0,70	12,59	4,44
Feret max [μm]	min	max	średnia
	2,23	81,23	7,46

Rysunek 11 przedstawia opracowanie wyników pomiarów mikrotwardości HV0,025 dla natryskiwanej powłoki oraz podłoża. Średnia wartość zmierzona dla osnowy metalowej powłoki wynosi ok. 185HV0,025 natomiast i jest wyższa od średniej wartości otrzymanej dla stalowego podłoża wynoszącej ok. 177HV0,025. Uzyskana wartość średnia dla podłoża jest porównywalna z wartością twardości podawanej w literaturze np. [16] co sugeruje brak oddziaływania cieplnego na podłoże podczas wytwarzania powłoki. Dla warstwy metalicznej powłoki otrzymano większy rozrzut wartości mikrotwardości niż dla podłoża. Może mieć to związek z wielofazową budową strukturalną osnowy metalowej powłoki oraz wynikać z charakterystycznej lamelarniej budowy powłoki [3]. Planowane jest wykonanie pomiarów nanotwardości dla obszarów ceramicznych powłoki.



Rys. 11. Wyniki pomiarów mikrotwardości na przekroju poprzecznym próbek

5. Podsumowanie i wnioski

Badana powłoka cermetalowa została wykonana przy metodą płomieniowo-proszkową wytworzona z mieszaniny proszków komercyjnych NiMoAl/ZrO₂+30%CaO. Zaobserwowano charakterystyczne dla powłok natryskiwanych lameralną mikrostrukturę. Odnotowano obecność pęknięć, porowatości i tlenków. Pęknięcia występują głównie w obszarach ceramicznych powłoki.

Średnia wartość mikrotwardości zmieszona dla osnowy metalowej wynosi 185HV0,025. Planowane jest wykonanie pomiarów twardości obszarów ceramicznych powłoki.

Mikrostruktura powłok wpływa na ich właściwości użytkowe. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że powłoki mogą być zastosowane jako warstwy zwiększające odporność na różne rodzaje zużycia.

Literatura

1. A. Klimpel, Napawanie i natryskiwanie cieplne: technologie, WNT, 2009.
2. T. Hejwowski, Nowoczesne powłoki nakładane cieplnie odporne na zużycie ścierne i erozyjne, Lublin University of Technology, 2013.
3. J.R. Davis, Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International, 2004.
4. C. Bartuli, L. Bertamini, S. Matera, S. Sturlese, Investigation of the formation of an amorphous film at the ZrO₂/Y₂O₃/NiCoCrAlY interface of thermal barrier coatings produced by plasma spraying, *Materials Science and Engineering: A*. 199 (1995) 229–237. doi:10.1016/0921-5093(94)09697-X.
5. P. Coddet, C. Verdy, C. Coddet, F. Lecouturier, F. Debray, Mechanical properties of Cold Spray deposited NARloy-Z copper alloy, *Surface and Coatings Technology*. 232 (2013) 652–657. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.06.062.
6. S. Hong, Y. Wu, Q. Wang, G. Ying, G. Li, W. Gao, et al., Microstructure and cavitation–silt erosion behavior of high-velocity oxygen–fuel (HVOF) sprayed Cr₃C₂–NiCr coating, *Surface and Coatings Technology*. 225 (2013) 85–91. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.03.020.
7. J. Dziubiński, A. Klimpel, Napawanie i natryskiwanie cieplne, Wydawnictwa Nauk.-Tech., 1985.
8. S.-W. Myoung, S.-S. Lee, H.-S. Kim, M.-S. Kim, Y.-G. Jung, S.-I. Jung, et al., Effect of post heat treatment on thermal durability of thermal barrier coatings in thermal fatigue tests, *Surface and Coatings Technology*. 215 (2013) 46–51. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.08.078.
9. C. Cano, M.I. Osendi, M. Belmonte, P. Miranzo, Effect of the type of flame on the microstructure of CaZrO₃ combustion flame sprayed coatings, *Surface and Coatings Technology*. 201 (2006) 3307–3313. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.07.001.
10. R.S.C. Paredes, S.C. Amico, A.S.C.M. d' Oliveira, The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminium coatings deposited by thermal spraying, *Surface and Coatings Technology*. 200 (2006) 3049–3055. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.02.200.

11. S. Matthews, B. James, Review of Thermal Spray Coating Applications in the Steel Industry: Part 1—Hardware in Steel Making to the Continuous Annealing Process, *J Therm Spray Tech.* 19 (2010) 1267–1276. doi:10.1007/s11666-010-9518-8.
12. Gemeinschaft Thermisches Spritzen e.V. Association of Thermal Sprayers http://www.gts-ev.de/html_e/index.html, (2014).
13. M. Szala, T. Hejwowski, Cavitation erosion of flame sprayed cermet coatings, in: *Systemy technologiczne w inżynierii produkcji*, Biblioteka Politechniki Lubelskiej, Lublin, 2013: pp. 139–151.
14. T. Wierzchon, T. Burakowski, *Inżynieria powierzchni metali*, WNT, 1995.
15. HVOF-Technika Sp. z o.o. <http://www.hvof-technika.pl/plomieniowaproszek>, (2014).
16. K. Przybyłowicz, *Metaloznawstwo*, WNT, 2009.

Badania mikrostrukturalne powłoki cermetalowej wytworzonej metodą natryskiwania ciepłego

Streszczenie

W pracy przedstawiono analizę mikrostrukturalną powłoki cermetalowej NiMoAl/ZrO₂+30%CaO natryskiwanej ciepłonie. Przeprowadzono badania mikrostrukturalne na zglądach poprzecznych powłok, a także na powierzchni powłoki przy użyciu metod mikroskopii świetlnej i elektronowej. Metodą EDS określono skład chemiczny powłoki w wybranych mikroobszarach. Zostały przeprowadzone pomiary mikrotwardości powłok i podłoża. Mikrostrukturę powłoki cechuje budowa lamelarna oraz obecność porowatości i pęknięć.

Microstructural investigation of thermal sprayed coating

Abstract

In the paper the analysis of microstructure of thermal sprayed NiMoAl/ZrO₂+30%CaO cermet coating was presented. The microstructure investigation in the coating cross-sections and surface was conducted by using light optical microscopy and scanning electron microscopy. In the selected surface areas of tested coatings the chemical composition by means of EDS method was identified. Microhardnesses of coating and substrate were measured. The presence of pores and cracks in coating lamellas microstructure was observed.

Biomateriały w chirurgii naczyniowej

1. Wprowadzenie

Nauka o biomateriałach to interdyscyplinarna dziedzina wiedzy czerpiąca z medycyny, biologii, chemii, inżynierii materiałowej, elektroniki, mechaniki, a nawet etyki. Według niezależnych źródeł biomateriał to:

- materiał użyty do budowy sztucznych organów, urządzeń rehabilitacyjnych lub protez i zastępujący naturalne tkanki [1];
- syntetyczny materiał zastępujący część żywego układu działający w kontakcie z żywymi tkankami [2];
- dowolny materiał, lub ich kombinacja, które mogą być użyte jako część systemu leczącego lub zastępującego dowolną tkankę, organ lub funkcje organizmu [3];
- substancja inna niż lek lub kombinacja substancji syntetycznych albo naturalnych, która może być użyta w dowolnym czasie jako całość systemu lub jego część, zastępując tkankę lub organ, bądź pełniąc jego funkcję [4];
- The Clemston University Advistory Board for Biomaterials definicję biomateriału przedstawia jako materiał fizjologicznie i farmakologicznie obojętny, przeznaczony do implantacji w organizmie [5].

Uogólniając, pojęcie biomateriału możemy więc zdefiniować jako zespół różnorodnych materiałów syntetycznych służących do produkcji urządzeń i elementów, mających bezpośredni kontakt z tkankami organizmu. Produkty wykonane z biomateriałów na stałe lub czasowo zastępują chore tkanki i narządy albo ich części [6].

1.1. Kryteria podziału biomateriałów

Obecnie stosowane biomateriały znalazły zastosowanie w wielu różnych dziedzinach medycyny. Każda z nich stawia inne wymagania co do właściwości i cech biomateriałów. Z tego względu współcześnie wyróżnić można cztery podstawowe grupy materiałów biomedycznych: metaliczne, ceramiczne, polimerowe i kompozytowe [7].

W chirurgii naczyniowej najbardziej przydatne są biomateriały polimerowe, metalowe oraz kompozytowe. Polimery biomedyczne można podzielić na dwie podstawowe grupy: polimery pochodzenia naturalnego i polimery syntetyczne [8].

¹ Email: anita.swatek@poczta.umcs.lublin.pl, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Biologii i Biotechnologii, Zakład Biochemii.

² Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Biologii i Biotechnologii, Zakład Biochemii

Metale i ich stopy stosowane w implantologii powinny być nie tylko zgodne biologicznie, wytrzymałe czy plastyczne, ale przede wszystkim odporne na korozję [4]. Ostatnią podgrupą materiałów biomedycznych są biomateriały kompozytowe. Różnią się one od pozostałych tym, że nie są jednorodne. Tworzone są one z co najmniej dwóch różnych komponentów lub faz, które różnią się swoimi właściwościami. Dzięki temu, można uzyskać materiały o właściwościach bardziej pożądanym lub zupełnie nowych [5]. W chirurgii naczyniowej biomateriały kompozytowe znalazły zastosowanie np. przy produkcji protez naczyniowych [1].

1.2. Kryteria jakości biomateriałów

Podczas produkcji różnego rodzaju narzędzi, urządzeń, aparatów medycznych, a także implantów i protez ważnym zagadnieniem jest określenie reaktywności stosowanych materiałów i tkanek organizmu. Przyjmuje się, iż biomateriały powinny być czyste chemicznie oraz odporne na różne procesy takie jak sterylizacja czy formowanie (nie powinny zmieniać swoich pierwotnych właściwości fizykochemicznych). Nie mniej ważne jest to, aby nie działały one toksycznie, alergizująco i nie dawały nadmiernego odczynu tkankowego. Właściwości te można zdefiniować jako biozgodność [9].

Szczególne wymagania stawiane są biomateriałom mającym kontakt z krwią. Nie mogą one po zetknięciu z tkanką powodować jej krzepnięcia. Materiał z którego wykonywane są biomateriały powinny wyróżniać się minimalną aktywnością do stymulowania zakrzepów krwi, hemolizy erytrocytów, uszkodzenia upostaciowanych elementów krwi oraz aktywacji enzymów zawartych we krwi [10].

Polimery syntetyczne do kontaktu z krwią mogą być atrombo-, lub antytrombogeniczne. Polimery atrombogeniczne nie indukują procesu krzepnięcia krwi. Polimery antytrombogeniczne stanowią powłoki osadzone na podłożu biopolimerów konstrukcyjnych. Poprzez wytworzenie inhibitorów kaskadowych procesów krzepnięcia krwi zapobiegają one tworzeniu się zakrzepów. Liczne modyfikacje chemiczne powierzchni biomateriałów pozwalają na uzyskanie zadowalających efektów [11].

2. Rodzaje protez naczyniowych z tworzyw sztucznych

Zastosowanie protez naczyniowych jest jednym ze sposobów leczenia podczas niedokrwienia kończyn. Metodą leczenia, często będącą jedyną szansą na uratowanie kończyny jest interwencja chirurgiczna – rewaskularyzacja, polegająca na klasycznym, chirurgicznym udrożnieniu naczynia, operacji wewnątrznaczyniowej lub wszczępieniu pomostu z protezy naczyniowej. Najlepszymi materiałami na pomosty naczyniowe są własne żyły chorego tzw. protezy autogenne, jednak nie zawsze zastosowanie ich jest możliwe. Z tego powodu bardzo często stosowane są sztuczne implanty [12].

2.1. Syntetyczne protezy naczyniowe

W ciągu kilkunastu ostatnich lat wprowadzono do praktyki klinicznej kilka rodzajów sztucznych protez naczyniowych. Najważniejsze z nich to protezy politereftalanoetylenowe (PTE), politetrafluoroetylenowe (PTFE), polimetylometakrylanowe (PMMA) i poliuretanowe (PU) [8]. Żadna z wyżej wymienionych syntetycznych protez naczyniowych nie cechuje się hemozgodnością i atrombogennością tak wysoką jak naczynia własne pacjenta. Jednak ciągłe ich doskonalenie i modyfikacje dążą do uzyskania protez naczyniowych jak najbardziej biozgodnych [13]. W celu uzyskania bioprotez jak najmniej trombogennych pod koniec lat 90 XX wieku zaczęto stosować protezy dakronowe (PTE) impregnowane heparyną, a w 2003 roku powszechnie stosowane stały się protezy politetrafluoroetylenowe (PTFE) ze związanymi na powierzchni cząsteczkami tej substancji [12].

Poza odpowiednią bio-, i hemozgodnością oraz jak najmniejszą trombogennością, ściany protezy naczyniowej powinny charakteryzować się również odpowiednim stopniem porowatości. Początkowo uważano, że produkowane protezy powinny być jak najbardziej szczelne, aby unikać krwotoków. Z czasem, na podstawie obserwacji klinicznych oraz wielu doświadczeń wykazano, że na rozwój procesów zwyrodnieniowych w nowo wytworzonej ścianie naczynia ma stopień jej porowatości. Przy zbyt szczelnych naczyniach zmiany te występowały wcześniej i były rozleglejsze. Z obserwacji tych wyciągnięto wnioski, a wymagania stawiane produkowanym sztucznym protezom naczyniowym zmieniły się. Tak więc, w chwili wszczepienia ściana protezy powinna charakteryzować się małą przepuszczalnością chirurgiczną, natomiast w okresie wgajania i obrastania tkanką łączną stosunkowo dużą porowatością [14].

2.2. Stenty naczyniowe

Klasyczny stent naczyniowy jest to rodzaj endoprotezy naczyniowej o średnicy 2,5-4mm i długości 12-22mm [15]. Przypomina on małą stalową rurkę, o wymiarach dopasowanych do naczynia w którym ma być umieszczony. Po wszczepieniu tworzy sztywne rusztowanie przeciwstawiające się elastycznym siłom powodującym zapadanie się naczynia. Stenty naczyniowe mają za zadanie utrzymanie drożności naczynia po jego wcześniejszym poszerzeniu. Wytwarzane są one ze stali nierdzewnej, poprzez wycinanie rurek metodami laserowymi lub różnymi innymi metodami z drutu. Stopy z których wytwarzane są te endoprotezy najczęściej charakteryzują się pamięcią kształtu. Stenty, tak jak inne syntetyczne protezy naczyniowe muszą spełniać kryteria dotyczące bio-, i hemozgodności. W tym celu ich powierzchnia często pokrywana jest heparyną, aby zapobiegać zamknięciu naczynia przez skrzeplinę [13].

2.2. Stent-grafty naczyniowe

Stent-grafty to stosunkowo niedawno wprowadzone połączenie klasycznego stentu (metalowej sprężyny lub siatki) i klasycznej protezy naczyniowej. Rusztowanie stent-graftu stanowi klasyczny stent o odpowiedniej średnicy wykonany z biologicznie neutralnego metalu np. stali nierdzewnej czy nitinolu. Zewnętrzna część takiej protezy stanowi tworzywo sztuczne stosowane do produkcji klasycznych protez naczyniowych np. dakron lub politetrafluoroetylen. Z badań klinicznych wstępnie wynika, że czas ich wgajania jest nieznacznie krótszy od czasu potrzebnego zwykłym stentom, lecz w porównaniu z klasycznymi syntetycznymi protezami naczyniowymi czas ten był zauważalnie krótszy [16].

Obecnie prowadzone prace mają na celu pokrycie metalowego stentu warstwą polimeru uwalniającego substancje lecznicze, które indukowałyby odpowiedź organizmu hamującą powstawanie skrzepu w naczyniu z umieszczoną w nim endoprotezą [15].

Stenty naczyniowe znalazły zastosowanie szczególnie w leczeniu tętniaków, głównie tętniaków aorty brzusznej (AAA), ale również tętniaków zlokalizowanych w innych miejscach układu krwionośnego [16]. Stenty naczyniowe stosowane są także u chorych na miażdżycę [17].

3. Polimery używane jako biomateriały w chirurgii naczyniowej

O przydatności określonego polimeru syntetycznego do implantacji decyduje przede wszystkim budowa głównego związku wielkocząsteczkowego. Jednak w procesach przetwórstwa tworzywa oraz podczas korygowania ich własności bardzo ważną rolę odgrywają związki pomocnicze takie jak: plastyfikatory (zmiękczacze), porofory (spieniacze), stabilizatory, pigmenty, środki antystatyczne czy atrombogenne. Szczególne znaczenie ma ich udział oraz rozmieszczenie [4].

Polimery syntetyczne stosowane w kardiochirurgii oraz chirurgii naczyniowej to: politereftalan etylu (PET), politetrafluoroetylen (PTFE), polimetakrylan metylu (PMMA), poliuretany (PU) oraz silikon. Wszystkie powyżej wymienione biopolimery zaliczają się do większej grupy polimerów niedegradowalnych [8].

3.1. Politereftalan etylu (PTE)

Politereftalan etylu jest to liniowy poliester powszechnie stosowany w medycynie. Jest on produktem otrzymywanym w dwustopniowej reakcji wymiany estrowej pomiędzy 1,2-etanodiolem (glikolem etylenowym) i tereftanalem metylu. Reakcje tą przeprowadza się w temperaturze 280-290°C, w atmosferze azotu oraz przy udziale metalicznego katalizatora [8].

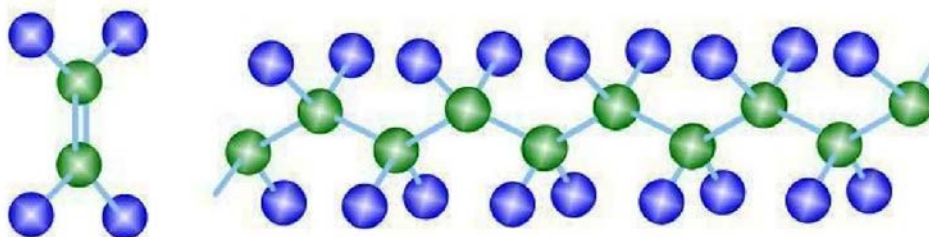
PTE jest tworzywem odpornym chemicznie, nierozpuszczalnym w większości rozpuszczalników organicznych. Ponadto jest on odporny na

biodegradację, posiada dobre własności elektryczne i wytrzymałościowe. Cechuje go stosunkowo duża odporność na starzenie [4].

Z politereftalanu etylu produkowane są włókna, folie, jak również granulki do formowania wtryskowego oraz wytłaczane są wyroby o strukturze krystalicznej i szklistej [4]. Jest on stosowany od ponad 50 lat do wyrobu protez naczyniowych, nici chirurgicznych oraz protez ścięgien i powięzi [18].

3.2. Politetrafluoroetylen (PTFE)

Politetrafluoroetylen to jak dotąd najlepiej poznany polimer fluorowęgłowy. Monomerem do jego produkcji jest tetrafluoroetylen: $F_2C=CF_2$. Politetrafluoroetylen, uzyskany w procesie polimeryzacji emulsyjnej tetrafluoroetyleny, należy do grupy termoplastów. Charakteryzuje się on najmniejszą plastycznością w tej grupie biopolimerów [18]. Polimer ten jest praktycznie całkowicie odporny chemicznie. Rozpuszcza się on jedynie w fluorowanej nafcie w temperaturach bliskich swojej temperatury topnienia ($327^{\circ}C$). Zawdzięcza to przede wszystkim trwałym wiązaniom węgiel-fluor oraz węgiel-węgiel. Największą zaletą politetrafluoroetyleny, oprócz wyjątkowej odporności chemicznej, dobrego przewodnictwa cieplnego, wytrzymałości mechanicznej i odporności na ścieranie jest jego wysoka biogodność [8]. Niestety jest on stosunkowo trudny w obróbce i pod wpływem stałego obciążenia ulega deformacjom –tzw. płynięciu pod obciążeniem [13]. W stanie krystalicznym, łańcuchy politetrafluoroetyleny tworzą strukturę przestrzenną kształtu skręconego zygzaka, z atomami fluoru upakowanymi spiralnie wokół szkieletu węgiel-węgiel, rys. 3 [8].



**Tetrafluoroetylen
monomer**

Politetrafluoroetylen (PTFE)

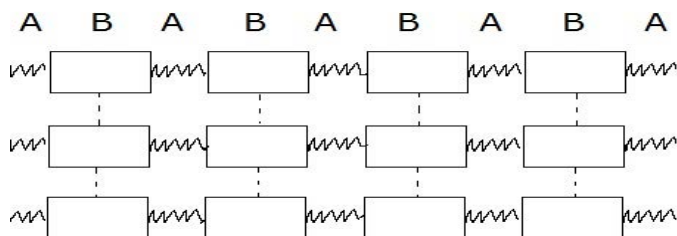
Rys. 1. Struktura przestrzenna PTFE (kolor zielony – węgiel, kolor niebieski – fluor) [19]

PTFE jest szeroko stosowany do produkcji protez naczyniowych, nici chirurgicznych czy kaniuli do wlewów dożylnych. Cechą wyróżniającą jest możliwość wykonywania z politetrafluoroetyleny protez naczyniowych o przekroju mniejszym niż 8 mm [13].

3.3. Poliuretany (PU)

Poliuretany to polimery zawierające w łańcuchu głównym charakterystyczne ugrupowanie uretanowe: $-\text{[NH-CO-O]}-$. Powstają one w wyniku reakcji polioli z diizocyjanianami i diolami lub tiaminami, które odpowiadają za wydłużenie łańcucha [8]. W zależności od rodzaju i stosunku ilościowego użytych substratów, można otrzymać wiele rodzajów polimerów o różnych właściwościach. Otrzymane materiały mogą być zarówno elastyczne jak i sztywne, liniowe lub usieciowane. O właściwościach produktu decydują warunki syntezy i rodzaj użytych monomerów [18].

PU są kopolimerami składającymi się z dwóch domen: „twardej” i „miękkiej”. Domeny twarde pochodzą z diizocyjanianu. Wypełniacze łańcucha to tzw. miękka domena zbudowana najczęściej z polioli. Domena miękka – hydrofilowa, jest odpowiedzialna głównie za elastyczność polimeru, natomiast domena twarda – hydrofobowa nadaje polimerowi trwałość, rys. 4 [20].



Rys. 2. Struktura segmentowa poliuretanów [8]

Z poliuretanów wytwarza się balony wewnątrzortalne i cewniki. Stosowany jest on także do produkcji materiału, który służy do wytwarzania komór sztucznego serca oraz sztucznych naczyń krwionośnych o przekroju mniejszym niż 6 mm [4]. Poliuretanowe protezy naczyniowe nowej generacji to kompozyty wykonane z poliwęglanu i poliuretanu. Ma to na celu wyeliminowanie większości wiązań eterowych, przez co protezy takie stają się bardziej odporne na biodegradację [20].

3.4. Polimetakrylan metylu (PMMA)

Polimetakrylan metylu (PMMA) to polimer o właściwościach anamorficznym, charakteryzujący się dużą odpornością chemiczną oraz dużą biogodnością. Otrzymywany jest on w reakcji polimeryzacji monomeru wieloma sposobami, w zależności od przeznaczenia produktu. Monomerem w reakcji polimeryzacji jest metakrylan metylu [18].

PMMA często nazywany jest szkłem organicznym. Nazwę tę zawdzięcza swojej własności przepuszczalności 92% światła widzialnego. Znalazł szerokie zastosowanie w medycynie jako materiał do produkcji m.in. pomp i zbiorników

na krew, membran w dializatorach krwi, soczewek kontaktowych i wewnątrzgałkowych oraz komór sztucznego serca [11].

3.5. Silikony

Silikony są to trwałe i odporne chemicznie polimery krzemoorganiczne. Z silikonów wytwarzanych jest wiele rodzajów materiałów, m.in. żele, smary i pasty, żywice, kauczuki oraz środki do specjalnych zastosowań [4].

Zastosowanie w chirurgii naczyniowej znalazły głównie żywice silikonowe. Wykorzystywane są one do pokrywania powierzchni protez naczyniowych oraz nici chirurgicznych. Ponadto z silikonów produkowane są dreny stosowane np. do perfuzji [13].

4. Modyfikacje protez naczyniowych

Powszechne stosowanie protez naczyniowych w praktyce chirurgicznej spowodowało zwiększenie ilości infekcji, związanych z użyciem biomateriałów. Zakażenia protez naczyniowych obejmują średnio 4-5% operowanych chorych, niezależnie od wyboru metody chirurgicznej czy terapii antybiotykowej [21]. Kolejnym problemem jest utrzymanie odpowiedniej giętkości, elastyczności oraz hemozgodności wszczepianych protez naczyniowych przez jak najdłuższy okres czasu [22].

W celu zapewnienia optymalnych cech wytrzymałości i biogodności oraz jak największej inhibicji zakażeń pooperacyjnych zaczęto modyfikować dotychczas dostępne implanty naczyniowe. Największe zastosowanie w modyfikacji protez naczyniowych znalazły polimery naturalne oraz niektóre białka (np. heparyna) [18], antybiotyki [23] oraz od niedawna sole srebra [24].

4.1. Protezy modyfikowane białkami i polimerami naturalnymi

Modyfikacja protez naczyniowych, wykonanych z biomateriałów syntetycznych, białkami oraz polimerami naturalnymi ma na celu zbliżenie własności wszczepianego materiału do własności powierzchni naturalnego śródbłonka naczyń krwionośnych. Dzięki dokonanym zmianom w strukturze i właściwościach sztucznych protez naczyniowych możliwe jest przyspieszenie procesu regeneracji protezowanych części układu krwionośnego. Zmiany te stwarzają również warunki do samoregulacji procesu krzepnięcia krwi w implancie naczyniowym [25, 26, 27].

Rutynowe używanie kolagenu i żelatyny w produkcji sztucznych protez naczyniowych ma na celu ich uszczelnienie, zapobieganie wyciekom krwi poza naczynie, a co za tym idzie zredukowanie ilości powstających zakrzepów w wszczepionych protezach naczyniowych [28]. Najczęściej stosowane metody modyfikacji biologicznych obejmują pokrywanie sztucznych naczyń: naturalnymi polimerami takimi jak kolagen lub żelatyna [29], warstwą proteinową składającą się z białek hamujących adsorpcję płytek krwi

np. albuminą [30], jak również powierzchniowe wiązanie substancji biologicznie czynnych stanowiących inhibitory krzepnięcia krwi, głównie heparyny, heparynoidów (np. chitozanu) [31], powierzchniowe wiązanie kwasu sjałowego, występującego naturalnie w śródbłonku naczyń [25], powierzchniowe wiązanie enzymów fibrynolitycznych lub dezaktywujących czynniki krzepnięcia np. prostacykliny [32].

4.2. Protezy modyfikowane antybiotykami

W celu uniknięcia zakażeń pooperacyjnych wszczepionych protez naczyniowych stosuje się ogólnoustrojową antybiotykoterapię przed-, i pooperacyjną lub wymienia się zakażoną protezę na nową zawierającą środek antibakteryjny np. antybiotyk, chitozan lub Triclosan® [33]. Najczęściej stosuje się nasączenie protez antybiotykiem np. rifampicyną, tuż przed zabiegiem operacyjnym. Jednak tego typu próby nie dają całkowitej ochrony przed zakażeniami, gdyż antybiotyk utrzymuje się na powierzchni protezy przez okres około 4 do 7 dni. Alternatywą wydają się prace nad kowalencyjnym wiązaniem antybiotyków do powierzchni biomateriałów. Mają one na celu wydłużenie trwałości i wydajności stosowanych dotychczas syntetycznych protez naczyniowych nasączonych antybiotykami [23].

Wiązanie antybiotyków do protez naczyniowych wykonanych z polimerów syntetycznych narażone jest na utratę stabilności powstałych hybryd. Stabilność sztucznej protezy naczyniowej związanej z antybiotykiem uzależniona jest od rodzaju antybiotyku oraz biomateriału z którego wykonany jest implant [34]. Duży wpływ na ilość związanego antybiotyku do implantu naczyniowego ma również rodzaj biopolimeru użytego do jego uszczelnienia. Najczęściej stosowanymi polimerami naturalnymi są kolagen i żelatyna. Badania wykazały, że w przypadku protez modyfikowanych amikacyną i gentamycyną lepsze właściwości wiążące mają protezy uszczelniane żelatyną [23].

4.3. Protezy impregnowane solami srebra

Szerokie zastosowanie biomateriałów impregnowanych srebrem w innych niż chirurgia naczyniowa dziedzinach medycyny, stało się głównym wskazaniem do szerszego badania ich właściwości i zastosowania ich w chirurgii naczyniowej. Przyczyną rozpoczęcia badań nad protezami impregnowanymi srebrem stanowił problem wzrastającej oporności szczepów powodujących zakażenia na antybiotykoterapię [35]. Od niedawna zaczęto dostrzegać możliwość wykorzystania ich także w profilaktyce zakażeń. Badania prowadzone przez zespół Larena – Avellaneda dają obiecujące wyniki. Według nich przy zastosowaniu protezy impregnowanej srebrem odnotowano tylko 1,1% przypadków infekcji. W próbie kontrolnej, gdzie zastosowano klasyczne syntetyczne protezy naczyniowe odsetek infekcji wynosił 4,1% [36].

Pozytywne wyniki przeprowadzonych badań *in vitro* nad skutecznością leczenia zakażeń protezami impregnowanymi srebrem nie zawsze uzyskują potwierdzenie podczas badań klinicznych. Dlatego stosowane są jedynie w wybranych przypadkach zakażeń z dużą ostrożnością [37].

5. Protezy przyszłości – inżynieria tkankowa naczyń krwionośnych

Najnowszym trendem w badaniach nad protezami naczyniowymi jest uzyskiwanie ich dzięki szeroko pojętym metodom inżynierii tkankowej. Inżynieria tkankowa stara się odtworzyć tkanki i czynności narządów poprzez tworzenie funkcjonalnych i przeszczepialnych sztucznych tkanek [38].

Naczynia krwionośne uzyskane tymi technikami stanowią interesującą alternatywę dla powszechnie stosowanych syntetycznych protez naczyniowych. Implanty naczyniowe uzyskiwane technikami inżynierii tkankowej określa się jako TEVG (*ang. tissue-engineered vascular graft*). Protezy TEVG posiadają właściwości naturalnych naczyń krwionośnych. Uzyskuje się je poprzez zasiedlenie matrycy hodowlą tkankową [39].

Inżynieria tkankowa w dziedzinie kardiologii wykorzystuje trójwymiarowe matryce, której mogą być rusztowaniem dla tkanki. Rusztowania te powinny spełniać szereg wymogów, przede wszystkim stanowić czasowe, odporne na ciśnienie krwi rusztowanie dla zasiedlających je komórek. Ponadto zrab odpowiedzialny jest za właściwą orientację przestrzenną namnażających się komórek. Powinien on ulegać stopniowej biodegradacji, bez tworzenia odczynu tkankowego [40]. Obecnie do produkcji matryc w inżynierii naczyniowej wykorzystuje się kwas poliglikolowy (PGA) i kwas polimlekowy (PLA). PGA PLA i ich kopolimery są powszechnie stosowane w medycynie jako syntetyczne polimery ulegające degradacji. Szybkość degradacji tych polimerów zależy od początkowej masy cząsteczkowej polimeru, odsłoniętej powierzchni i stosunku monomerów. Godne uwagi jest to, że istnieje zależność między stosunkiem PGA do PLA, a właściwościami fizyko-mechanicznymi ich kopolimerów [41].

6. Podsumowanie

Idealne biomateriały stosowane w chirurgii naczyniowej powinny charakteryzować się dużą stabilnością fizyczną oraz chemiczną w środowisku żywego organizmu, czystością chemiczną, brakiem toksycznych produktów ewentualnej degradacji, dobrą adaptacją w organizmie, brakiem cytotoksyczności, alergizacji, działania drażniącego, rakotwórczego i uszkadzającego tkanki.

Bardzo duże wymagania stawiane implantom naczyniowym, stwarzają potrzebę stałego pogłębiania wiedzy o ich właściwościach. Dużą rolę odgrywają również badania kliniczne o dostępnych biomateriałach. Obecnie w praktyce chirurgicznej stosuje się rutynowo wiele biomateriałów, jednak stosowanie ich

wymaga ciągłej, nawet kilkunastoletniej obserwacji, aby móc w pełni ocenić stopień ich przydatności lub ryzyka.

Duży problem w użyciu syntetycznych implantów naczyniowych stanowią często występujące zakażenia pooperacyjne. Przeciwdziałanie tego typu infekcjom prowadzi do ciągłych prac nad modyfikacją dotychczas dostępnych produktów. Największe nadzieje daje kowalencyjne wiązanie antybiotyków do powierzchni biomateriałów oraz impregnacja protez solami srebra.

W poszukiwaniu idealnego biomateriału duże nadzieje wiąże się ze stworzeniem substancji jak najbardziej zbliżonych swoim składem lub właściwościami do naturalnych tkanek znajdujących się w organizmie człowieka. Niestety do tej pory nie udało się uzyskać substancji w pełni spełniającej kryteria stawiane idealnym biomateriałom. Wydaje się jednak, że nowe możliwości w konstrukcji takiego materiału biomedycznego daje inżynieria tkankowa.

Literatura

1. Błażewicz S., Chłopek J., Błażewicz M., Pamuła E., (2003), Biomateriały węglowe i kompozytowe w: Biocybernetyka i Inżynieria biomedyczna, red. Nałęcz M., Tom 4, Biomateriały, red. tomu Błażewicz S., Stoch L., Akademicka Oficyna Wydawnicza Exit, Warszawa 2000, s. 331-333.
2. Park P. J., Bronzino D., Biomaterials: Principles and Applications, CRC Press LLC, 2003.
3. Dobrzański L. A., Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2002, s. 23-24.
4. Marciniak J., (2002), Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002, s. 68-71, s. 90-116, s. 133-147, s. 359-386.
5. Skręt A. (red.), Biomateriały – materiały pomocnicze, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2004, s. 5-6, s. 19-21, s. 24-39.
6. Błażewicz S., Stoch L., Wstęp do biomateriałów w: Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000, red. Nałęcz M., Tom 4, Biomateriały, red. tomu Błażewicz S., Stoch L., Akademicka Oficyna Wydawnicza Exit, Warszawa 2003, s. 1-5.
7. Kuś H., Rączka K., Metale i ich stopy w: Problemy Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej, red. Nałęcz M., Tom 4, Biomateriały, red. tomu Kuś H., Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1990, s. 68-75.
8. Gogolewski S., Biomateriały polimerowe w: Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000, red. Nałęcz M., Tom 4, Biomateriały, red. tomu Błażewicz S., Stoch L., Akademicka Oficyna Wydawnicza Exit, Warszawa 2003, s. 257-288.
9. Kuś H., Polimery – wprowadzenie w: Problemy Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej, red. Nałęcz M., Tom 4, Biomateriały, red. tomu Kuś H., Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1990, s. 42-44.
10. Głowiński S., Biomateriały w kontakcie z krwią w: Problemy Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej, red. Nałęcz M., Tom 4, Biomateriały, red. tomu Kuś H., Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1990, s. 133-138.
11. Stasienko M., Biomateriały polimerowe w: Biomateriały – materiały pomocnicze, red. Skręt A., Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2004, s. 24-39.

12. Pupka A., Janczak D., Szyber P.P., Protezy politetrafluoroetylenowe pokryte heparyną w zabiegach rewaskularyzacji kończyn dolnych, „Polimery w medycynie”, 2010 vol. 40, s. 1.
13. Nawrat Z., Biomateriały w kardiologii w: Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000, red. Nałęcz M., Tom 4, Biomateriały, red. tomu Błazewicz S., Stoch L., Akademicka Oficyna Wydawnicza Exit, Warszawa 2003, s. 533-578.
14. Nawrocki A., Noszczyk W., Raczyński K., Protezy naczyniowe w: Problemy Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej, red. Nałęcz M., Tom 4, Biomateriały, red. tomu Kuś H., Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1990, s. 184-187.
15. Oledzka E., Sobczak M., Kołodziejki W. L., Polymers in medicine –review of recent studies, “Polymers”, 2007 vol. 11-12, s. 793-916.
16. Szyber P.P., Pupka A., Janczak D., Pawłowski S., Ruciński A., Szyber P., The comparison of the healing of the classic vascular prostheses and stentgrafts in the abdominal aneurysms, “Polymers in medicine”, 2009 vol 2.
17. Pupka A., Blocher D., Staniszewski T., Plonek T., Bogdan J., The use of a synthetic vascular artificial prosthesis or arterial homograft in cases of patients with the arteriosclerosis and terminal insufficiency of kidney cured by the kidney transplantation, “Polymers in medicine”, 2009 vol 1.
18. Jarosz –Cichulska H., Polimery syntetyczne w: Problemy Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej, red. Nałęcz M., Tom 4, Biomateriały, red. tomu Kuś H., Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1990, s. 58-66.
19. www.substech.com
20. Xue L., Greisler H. P., Biomaterials in the development and future of vascular grafts, “Journal of vascular surgery”, 2003 vol. 37, s. 2.
21. Pupka A., Skóra J., Janczak D., Pawłowski S., Szyber P. P., The use of silver/collagen coated vascular prostheses in the treatment of critical limbs ischemia, “Polymers in medicine”, 2007 vol. 2.
22. Żywicka B., Estimation of biocompatibility of fibres with large mechanical resistance, “Polymers in medicine”, 2004 vol. 3, s. 7.
23. Osińska-Jarozuk M., Ginalska G., Belcarz A., Uryniak A., Vascular prostheses with covalently bound Gentamicin and Amikacin reveal superior antibacterial properties than Silver-impregnated ones – an in vivo study, “European Journal of Vascular and Endovascular Surgery”, 2008 vol. 38, s. 697-700.
24. Pupka A., Abrahamów A., Szyber P., Biomaterials and tissues material in the treatment of prosthetic grafts infections, “Polymers in medicine”, 2005 vol. 2.
25. Kalińska D., Materiały atrombogeniczne w: Problemy Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej, red. Nałęcz M., Tom 4, Biomateriały, red. tomu Kuś H., Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1990, s. 139-148.
26. Kalińska D., Metody otrzymywania atrombogenicznych powierzchni w.: Problemy Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej, red. Nałęcz M., Tom 4, Biomateriały, red. tomu Kuś H., Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1990, s. 151-154.
27. Kalińska D., Optymalizacja własności protez naczyniowych w: Problemy Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej, red. Nałęcz M., Tom 4, Biomateriały, red. tomu Kuś H., Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1990, s. 155-159.

28. Kiniewicz S., Sposób wytwarzania protez naczyniowych uszczelnianych kolagenem, Urząd Patentowy PRL – Instytut Przemysłu Mięsnego, Warszawa 1975, s. 78-79.
29. Pietrucha K., Modification of polyester vascular prosthesis with radiation cross-linked collagen. Physical and chemical properties of polyester vascular prostheses modified by cross-linked collagen, "Polymers in medicine", 1988 vol. 18, s. 152-155.
30. Domurondo D., Guidoin R., et al., Albuminated Dacron prostheses as improved blood vessel substitutes, "Journal of Bioscience and Bioengineering", 1978 vol. 2, s. 79-91.
31. Erlich J., Long term thromboresistance of heparinised surfaces, "Polymer Engineering Science", 1975 vol. 15, s. 281-285.
32. Józefowicz M., Józefowicz J., Antithrombogenic polymers, "Journal of Pure and Applied Chemistry", 1985 vol. 56, s. 1335-1344.
33. Hernandez-Richter T., Schardey H.M., Wittmann F., Mayr S., Schmitt-Sody M., Blasenbrenn S., Heiss M. M., Gabka C., Angele M. K., Rifampin and Triclosan but not Silver is Effective in Preventing Bacterial Infection of Vascular Dacron Graft Material, "European Journal of Vascular and Endovascular Surgery", 2003 vol. 26, s. 550-556.
34. Ginalska G., Osińska M., Uryniak A., Urbanik-Sypniewska T., Belcarz A., Rzeski W., Wolski A., Antibacterial Activity of Gentamicin-bonded Gelatin-sealed Polyethylene Terephthalate Vascular Prostheses, "European Journal of Vascular and Endovascular Surgery", 2005 vol. 29, s. 419-424.
35. Pupka A., Skóra J., Janczak D., Pawłowski S., Kałuża G., Szyber P.P., Szyber P., Zastosowanie dakronowej protezy naczyniowej, impregnowanej solami srebra i uszczelnianej kolagenem w zakażonym środowisku, „Polimery w medycynie”, 2006 vol. 36, s. 2.
36. Larena-Avellaneda A., Russmann S., Fein M., Debus E. S., Prophylactic use of the silver-acetate-coated graft in arterial occlusive disease: A retrospective, comparative study, "Journal of Vascular Surgery", 2009 vol. 50, s. 791-798.
37. Goeau-Brissoniere O. A., Fabre D., Leflon-Guibout V. et al., Comparison of the resistance to infection of rifampin-bonded gelatin-sealed and silver/collagen-coated polyester prostheses, "Journal of Vascular Surgery", 2002 vol. 35, s. 1260-1263.
38. Tiam L., George S. C., Biomaterials to Prevascularize Engineered Tissues, "Journal of Cardiovascular Translational Research", 2011 vol. 4, s. 685-698.
39. Łukasiewicz A., Drewa T., Molski S., Postępy w inżynierii naczyń krwionośnych, „Polski Merkuriusz Lekarski”, 2007, T. XXIII, vol. 138, s. 439.
40. Boffito M., Sartori S., Ciardelli G., Polymeric scaffolds for cardiac tissue engineering: requirements and fabrication Technologies, "Polymer International", 2014 vol. 63, s. 2-11.
41. Naito Y., Shinoka T., Duncan D., Hibino N., Solomon D., Cleary M., Rathore A., Fein C., Church S., Breuer C., Vascular tissue engineering: Towards the next generation vascular grafts, "Advanced Drug Delivery Reviews", 2011 vol. 63, s. 312-323.

Biomateriały w chirurgii naczyniowej

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było przeglądowe zaprezentowanie obecnie stosowanych biomateriałów we współczesnej medycynie oraz przedstawienie ich właściwości, ze szczególnym uwzględnieniem biomateriałów w chirurgii naczyniowej. Pojęcie biomateriału definiowane jest jako naturalny lub syntetyczny materiał, który jest odpowiedni dla wprowadzania do żywej tkanki, zwłaszcza jako proteza lub wyrób medyczny. Nauka o biomateriałach istnieje od ponad pięćdziesięciu lat, lecz nadal intensywnie się rozwija. Obejmuje ona elementy medycyny, biologii, chemii, inżynierii tkankowej, a także nauki o materiałach. Obecnie w chirurgii naczyniowej wykorzystywane są biomateriały polimerowe, metalowe oraz kompozytowe. Idealne biomateriały powinny charakteryzować się właściwościami strukturalnymi i funkcjonalnymi naturalnych tkanek. Duże szanse na uzyskanie takiego właśnie biomateriału daje inżynieria tkankowa. Sukces inżynierii tkankowej wymaga ścisłej współpracy w łączeniu materiałów naturalnych i syntetycznych.

Biomaterials in vascular surgery

Abstract

The aim of this study was to present actually used biomaterials in modern medicine and the presentation of their properties, in particular biomaterials in vascular surgery. A biomaterial is defined as a natural or synthetic material that is suitable for introduction into living tissue especially as a prosthesis or medical device. As a science, biomaterials is about fifty years old, but still intensive development. Biomaterials science encompasses elements of medicine, biology, chemistry, tissue engineering and materials science. Actually, the vascular surgery are used polymeric biomaterials, metal biomaterials and composite materials. An ideal biomaterial should imitate structural and functional properties of the natural tissues. Chances of getting this material has just gives tissue engineering. Future success in engineered tissues will require the advanced manipulation of natural and synthetic materials.

Wpływ udziału dodatku przetopu na strukturę i twardość stomatologicznego stopu kobaltu

1. Wstęp

Biomateriały stanowią grupę materiałów o różnym składzie, budowie i właściwościach wyróżniających się specyficzną cechą, a mianowicie, że są akceptowane przez organizm ludzki, zaś niektóre z nich łączą się trwale z żywą tkanką lub biorą udział w jej regeneracji [1]. Wymagania stawiane materiałom biomedycznym przekładają się na ich wysoką cenę. W celu redukcji kosztów poszukuje się rozwiązań, dzięki którym można osiągnąć ten sam lub zbliżony efekt i właściwości za znacznie niższą cenę. Przykładem takiego działania w różnych gałęziach przemysłu jest wykorzystanie złomu w celu jego powtórnego przetopienia i przetworzenia. Niektórzy producenci nie podają informacji o możliwości wykorzystania dodatku złomu lub nie zalecają takiego zabiegu, a w niektórych przypadkach podają procentową zawartość dodatku z wtórnych przetopów, która nie powinna znacznie wpływać na właściwości materiału. Zdania naukowców na temat wykorzystania dodatku materiału z wtórnych przetopów są podzielone. Na podstawie przeprowadzonych badań niektórzy autorzy [2, 3, 4] stwierdzają, że badane właściwości dla materiałów z dodatkiem złomu nie odbiegają znacznie od tych dla stopu nowego, inni z kolei [5, 6] nie zgadzają się z tą tezą.

Celem pracy było określenie wpływu powtórnego przetopienia stopu CoCrMoW na jego twardość oraz strukturę w porównaniu do fabrycznie nowego stopu. Zakres badań obejmował przegląd danych literaturowych dotyczących badanej tematyki tj.: charakterystyki odlewniczych stopów kobaltu, zastosowania w protetyce stopów powtórnie przetopionych. Ponadto badania obejmowały analizę SEM oraz EDS jak również badania twardości. Przeprowadzenie analizy otrzymanych wyników pozwoliło na wyciągnięcie wniosków dotyczących możliwości zastosowania dodatku złomu z wtórnych przetopów na elementy wytwarzane w technice protetycznej.

¹ Email: daniel.lukasik1@pollub.edu.pl, Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, www.wm.pollub.pl, www.kim.pollub.pl

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

³ Email: m.szala@pollub.pl, Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Materiałowej, www.wm.pollub.pl, www.kim.pollub.pl

2. Struktura i właściwości stopów kobaltu

Znaczna część właściwości stopów kobaltu wynika z jego krystalicznej budowy. Dobrą podstawę dla uzyskiwania stopów, kobalt zawdzięcza przemianie jego odmiany alotropowej o sieci regularnej płasko centrycznej α , która ulega w temperaturze 422°C przemianie na kryształy sieci heksagonalnej zwarcie uporządkowanej β . Dodatki stopowe jak: żelazo, mangan, nikiel pomagają w stabilizacji roztworu stałego nazywanego austenitem kobaltowym γ i powiększeniu energii błędu ułożenia. Natomiast takie dodatki jak: chrom, molibden, wolfram czy krzem zwiększają stabilizację struktury β i powodują obniżenie energii błędu ułożenia [7].

Struktura odlewniczych, żarowytrzymałych stopów kobaltu ma tendencję do tworzenia – w czasie krystalizacji – dużych dendrytycznych ziaren osnowy i równoczesnego wysegregowania faz węglkowych i międzymetalicznych, widocznych na rysunku 1. Faza węglkowa zapewnia podstawowy mechanizm umocnienia stopów na osnowie kobaltu, podwyższając poza wytrzymałością doraźną, także ich wytrzymałość czasową w podwyższonych temperaturach. Jednocześnie wydzielania węglików mogą sprzyjać zarodkowaniu mikropęknięć w ich objętości i na granicy rozdziału węglík/osnowa, przez co znacząco obniża się plastyczność, udarność i odporność na pękanie tych stopów. Wydzielanie węglików obniża także odporność korozyjną odlewniczych stopów kobaltu [8].

W strukturze stopów kobaltu najczęściej występujące fazy to [7, 9]:

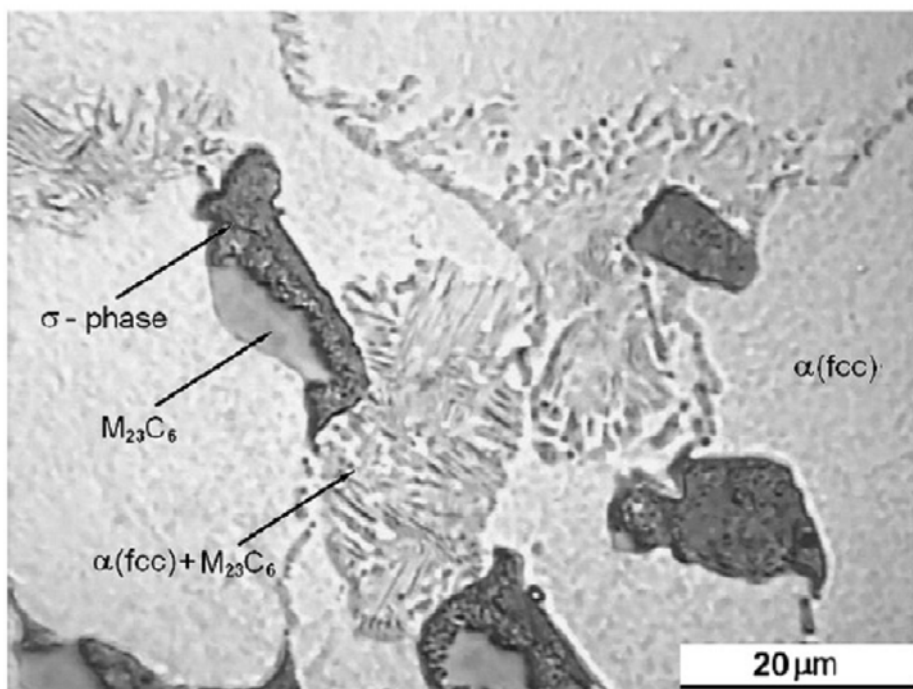
a) Faza γ , będąca roztworem stałym określanym jako austenit kobaltowy (stopowy), również roztworem: chromu, niklu, żelaza, wolframu, molibdenu lub tantalu w kobaltcie. Faza ta krystalizuje w sieci A1 (regularnej płasko centrycznej).

b) Fazy typu geometrycznie zwarcie wypełnione (GCP), które mogą odkrywać pewną rolę w umocnieniu stopów kobaltu; fazy te o wzorze stechiometrycznym A₃B krystalizujące w sieci A1. Pierwiastki A to atomy: kobaltu, żelaza lub chromu, B to atomy: tantalu, wolframu, molibdenu, tytanu czy chromu.

c) Fazy topologicznie zwarcie wypełnione (TCP), takie jak σ , μ , Lavesa (subtrakcyjne) czy π należą również do faz międzykrystalicznych, występują podobnie jak w stopach niklu w postaci: igieł czy płytek, obniżających właściwości plastyczne oraz zwiększające kruchość stopów. Fazy TCP krystalizują w układzie tetragonalnym (fazy σ , π), heksagonalnym (fazy Lavesa o wzorze stechiometrycznym A₂B) i romboedrycznym (fazy μ). Powstają przeważnie w niskowęglowych stopach kobaltu, gdzie stosunek zawartości metali trudnotopliwych i chromu do łącznej zawartości kobaltu i chromu przekracza graniczną rozpuszczalność w austenicie w danej temperaturze.

d) Węgliki, stanowiące fazy umacniające stopy kobaltu. Zaliczamy do nich fazy w postaci związków typu: M₃C₂, M₇C₃, M₂₃C₆, M₆C oraz MC, z udziałem takich metali jak chrom, wolfram, tantal, kobalt, molibden lub niob.

e) Fazy międzywęzłowe, powstałe między pierwiastkami przejściowymi a niemetalami o małej średnicy atomu. Do nich zalicza się węgliki, azotki oraz borki – jeżeli spełniony jest warunek Hägga. Fazy te posiadają struktury sieciowe zbliżone do struktur metali (typu A1, A2 i A3), gdzie atomy niemetalu (wodoru, boru, węgla, azotu) zajmują pozycje międzywęzłowe w sieci metali (tytanu, wanadu, chromu, manganu, żelaza, niklu, niobu, molibdenu czy wolframu).



Rys. 1. Mikrostruktura stopu CoCrMo [10]

Mikrostruktura stopów odlewanych cechuje się gruboziarnistą oraz dendrytyczną strukturą. O wielkości ziaren decyduje szybkość chłodzenia, skład stopu, obecność rozdrabniaczy i innych czynników. Wielkość ta może wpływać na wytrzymałość stopu, jego obróbkę i podatność korozyjną. Wzrost dużych ziaren powodowany jest przez powolne chłodzenie oraz obecność zanieczyszczeń, natomiast szybkie chłodzenie oraz obecność rozdrabniaczy prowadzi do powstania małych ziaren. Stopy o mniejszym uziarnieniu znajdują lepsze zastosowanie w stomatologii ze względu na bardziej ujednoczone właściwości.

Na skutek złego doboru prędkości chłodzenia lub nieprawidłowego odlewania w stopach pojawiają się puste przestrzenie. Miejsca styku ziaren często zawierają nierozpuszczalne zanieczyszczenia. Ponadto obecność gazów

przyczynia się do powstawania wgłębień na powierzchni lub wewnątrz stopu. Zanieczyszczenia w znacznym stopniu wpływają na wzrost naprężeń oraz przyczyniają się do powstawania wewnętrznych wad materiałowych, a ich pojawienie się na powierzchni zwiększa podatność na korozję, śniedzenie lub odbarwienie spowodowane zbieraniem się resztek organicznych [11].

Kierunek zamrażania masy stopionego metalu w zimnej formie oraz wzrost ziaren przebiega od ścian formy w kierunku środka masy. Tego typu wzrost kryształów nazwany jest wzrostem słupkowym i może prowadzić do zmniejszenia wytrzymałości stopu na skutek nakładania się na siebie wzajemnie granic ziaren. Bardziej korzystne jest, aby oziębiany stop metalu przyjmował mniej zorganizowaną strukturę. Dodatkowo ostre brzegi form odlewniczych mają wpływ na wzrost słupkowy, co jest niekorzystne [11].

W badaniach Surowskiej i współ. [12] dokonano porównania dwóch technik odlewniczych stosowanych w protetyce tj. odlewania metodą odśrodkową oraz metodą próżniowo-ciśnieniową stopów CoCrMo. Zestawiono ze sobą właściwości mechaniczne oraz strukturę odlewów. Wykazano brak istotnej różnicy we właściwościach wytrzymałościowych (przy kryterium $p < 0,05$) dla stopów odlewanych porównywanymi metodami. W strukturze zaobserwowano większy stopień porowatości odlewu i nieciągłości po granicach dendrytów na przelomach w materiale odlewany odśrodkowo.

3. Wykorzystanie stopów powtórnie przetopionych

Al-Ali [13] prowadził badania wpływu przetopu wtórnego na twardość z wykorzystaniem komercyjnych stopów Remanium oraz Biozil. Próbkę odlaną do badań metodą traconego wosku, zawierały odpowiednio: 100% nowego stopu, 100% jednokrotnego przetopu, 50% nowego stopu + 50% jednokrotnego przetopu. Wyniki pokazały, że ponowne przetopienie całości materiału zwiększa twardość stopu o 10% w stosunku do 100% nowego materiału, a dodanie 50% przetopu do nowego stopu zwiększa twardość o 5%. Większą twardość przypisać należy zwiększonej zawartości węglików w stopie, powstałych na wskutek przetapiania.

Walczak i współ. [6] badali wpływ powtórnego przetopienia na właściwości mechaniczne stopu Wironit (63% Co, 30% Cr, 5% Mo, 1,1% Si, Mn<1%, C<1%). Badania wykazały znaczne pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie oraz granicy plastyczności przy dodaniu więcej niż 50% jednokrotnie przetopionego złomu. Przetopiony stop z wyższą zawartością dodatku z recyklingu posiada bardziej niejednorodną strukturę oraz był bardziej podatny na kruche pękanie. Zaobserwowano, że wydzielenia węglików oraz faza międzymetaliczna ma decydujący wpływ na twardość wytopu. Przelomy poddane statycznej próbie rozciągania mają charakter kruchy oraz widoczną strukturę dendrytyczną. Podczas analizy SEM wykryto mikroporowatość, mikroskurcze, pęknięcia oraz pozostałości Al_2O_3 po procesie obróbki

strumieniowo ścierniej kanałów wlewowych. Jednakże dodanie mniej niż 50% złomu (poddanego czyszczeniu ultradźwiękowemu), nie powoduje znacznego pogorszenia jakości wyrobu. Podobne wnioski można znaleźć w pracach innych autorów [5]. Stwierdzono również, że wytrzymałość mechaniczna wszystkich stopów jest niższa niż średnia deklarowana przez producenta. Przelomy mają charakter kruchy z wyraźnie widoczną strukturą dendrytyczną. Wraz ze wzrostem udziału materiału wtórnie przetapianego rośnie niejednorodność struktury na przekroju poprzecznym próbek oraz gęstość mikropęknięć w objętości dendrytów po próbie rozciągania.

Walczevska i współ. [4] w swoich badaniach dokonali oceny wpływu powtórnego przetopienia używanych powszechnie w protetyce stomatologicznej stopów CoCr Wironit extra-hard i Wirobond C oraz odlewów wykonanych z różnym udziałem stopu powtórnie przetopionego w proporcji 30% i 70% na ich cytotoksyczność w teście MTT. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że powtórne przetopienie badanych stopów nie ma wpływu na tempo przemian oksydacyjno-redukcyjnych w fibroblastach dziąsła w ciągu siedmiu dni. Natomiast fabrycznie nowy Wirobond C, powtórnie przetopiony oraz odlewy wykonane w różnej proporcji stopu fabrycznie nowego do stopu powtórnie topionego mają o około 10% bardziej cytotoksyczne działanie na fibroblasty niż analogicznie wykonane odlewy z Wironitu extra-hard.

Badania Pierzynki i współ. [3] nad dentystycznym stopem niklowo-chromowym, należącym podobnie jak kobalt do stopów metali nieszlachetnych o komercyjnej nazwie Ducinox pokazały jaki wpływ ma ilości przetopień (jedno, dwu i trzykrotnych) na właściwości mechaniczne materiału. Wyniki pomiaru twardości i wytrzymałości na rozciąganie wykazały się rozbieżnością mieszczącą się w odchyleniu statystycznym dla przeprowadzonych prób. Otrzymane po statycznej próbie rozciągania przelomy są podobne dla próbek z każdej z grup i charakteryzują się pękaniem pomiędzy pierwotnymi dendrytami stopu. Na podstawie wyników stwierdzono, że ponowne przetopienie stopu Ducinox nie ma wpływu na jego właściwości wytrzymałościowe.

Analizując literaturę dotyczącą przetopów stopów dentystycznych należy zwrócić uwagę na to jak duży wpływ na właściwości aplikacyjne przetopu mają zanieczyszczenia pochodzące np.: z topienia materiału przy użyciu palnika propan-butan lub pozostałości Al_2O_3 po obróbce strumieniowo-ścierniej, powodujące wady materiałowe [14]. W wyniku przeprowadzonych badań [15,16] wykazano, że w powierzchnię stopu w wyniku obróbki strumieniowo-ścierniej zostają wbijane cząsteczki materiału ściernego. Stwierdzono, że liczba cząstek trwale wbitych w strukturę stopu jest znaczna. Powierzchnia próbki zajmowana przez wbite ziarna wynosi od kilkunastu procent, a wraz z zastosowaniem podczas obróbki strumieniowo-ścierniej większego ciśnienia i kątów zbliżonych do 90° przekracza 30%. Aby rozwiązać problem, należy np. dobrać inną metodę topnienia oraz oczyszczać elementy poddane obróbce strumieniowo-ścierniej przy pomocy myjki ultradźwiękowej.

Jednakże znaleźć można opinie [2] mówiące o tym, że pomimo możliwości dostania się zanieczyszczeń nie zmieniają się znacznie właściwości mechaniczne, a ponowne przetapianie stopów pozwala zmniejszyć koszty wytwarzania elementów protetycznych oraz oszczędzać zasoby naturalne.

4. Metodyka badań

4.1. Przedmiot badań

Przedmiotem badań był stomatologiczny stop Rermanium 2001 produkowany przez firmę Dentaurum. Stop stosowany pod porcelanę, nadaje się zwłaszcza do topienia z użyciem palnika propanowo-tlenowego. Daje się łatwo opracować, lutować, spawać, frezować. Jest odporny na korozję, nie zawiera niklu, berylu i żelaza [17]. Kompozycja składu chemicznego oraz właściwości stopu znajdują się odpowiednio w tabeli 1 oraz 2.

Tabela 1. Skład chemiczny stopu Rermanium 2001 [17]

Pierwiastek	Co	Cr	Mo	W	Si	Mn, N
% masowy średni	63	23	7,3	4,3	1,6	<1

Tabela 2. Właściwości mechaniczne i technologiczne stopu Rermanium 2001 [17]

Właściwość	Wartość	Jednostka
Granica plastyczności $Re_{0,2}$ min.	660	MPa
Wytrzymałość na rozciąganie R_m min.	850	MPa
Moduł Younga E	195	GPa
Twardość	336	HV10
Wydłużenie A	5,5	%
Gęstość	8,6	g/cm ³
Temperatura topnienia	1325-1415	°C
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	14,2	(25-500 °C) K ⁻¹ ×10 ⁻⁶

Próbki zostały odlane w odlewarce próżniowo-ciśnieniowej Nautilus CC firmy Bego. Następnie odlewy poddano obróbce strumieniowo-ściernej (piaskowaniu) Al₂O₃ o ziarnie 110 μm (Korostar, Bego) pod ciśnieniem 0,4 MPa. Odlane próbki z metalowych stopów dentystycznych miały postać krążków o średnicy 25 mm i grubości 1,7 mm.

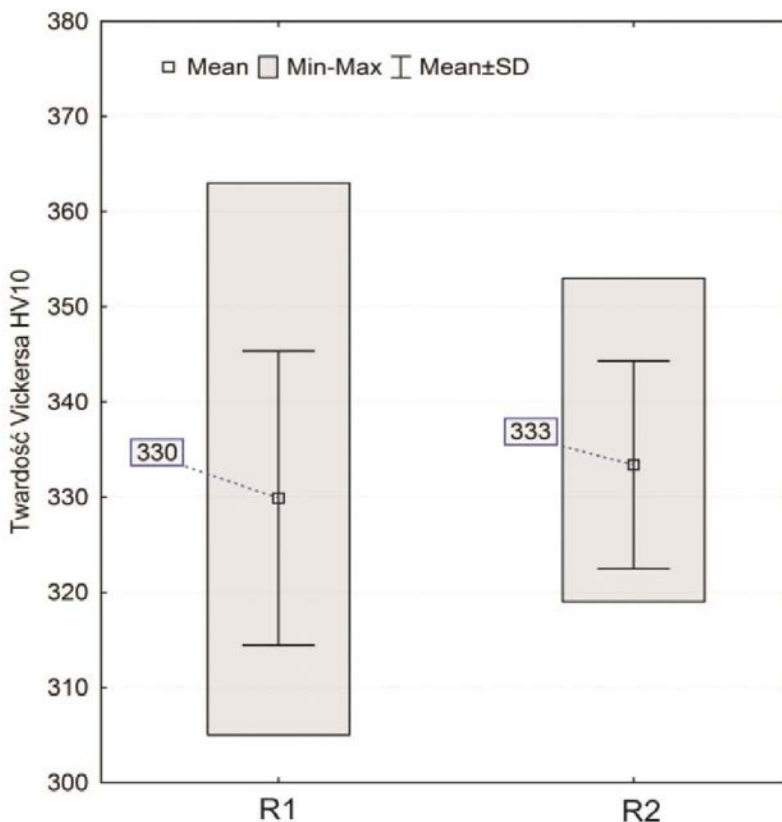
Do badań zostały przygotowane próbki, dla których przyjęto następujące oznaczenia:

R1 – stop Remanium 2001 (CoCrMoW) bez dodatków z recyklingu (100% nowego, czystego stopu).

R2 – stop Remanium 2001 (CoCrMoW) z dodatkiem 50% złomu z wtórnych przetopów, raz przetopionych (resztki kanałów wlewowych itp.) + 50% stopu fabrycznienowego.

4.2. Badanie twardości

Pomiar twardości metodą Vickersa przeprowadzony został przy użyciu twardościomierza FV-700 (firmy Future-Tech produkcji Japońskiej) przy obciążeniu 10 kg (98,07 N). Wykonano po 20 odcisków dla każdej próbki, zgodnie z normą PN-EN ISO 6507-1. Graficzna interpretacja wyników została przedstawiona na rysunku 2.

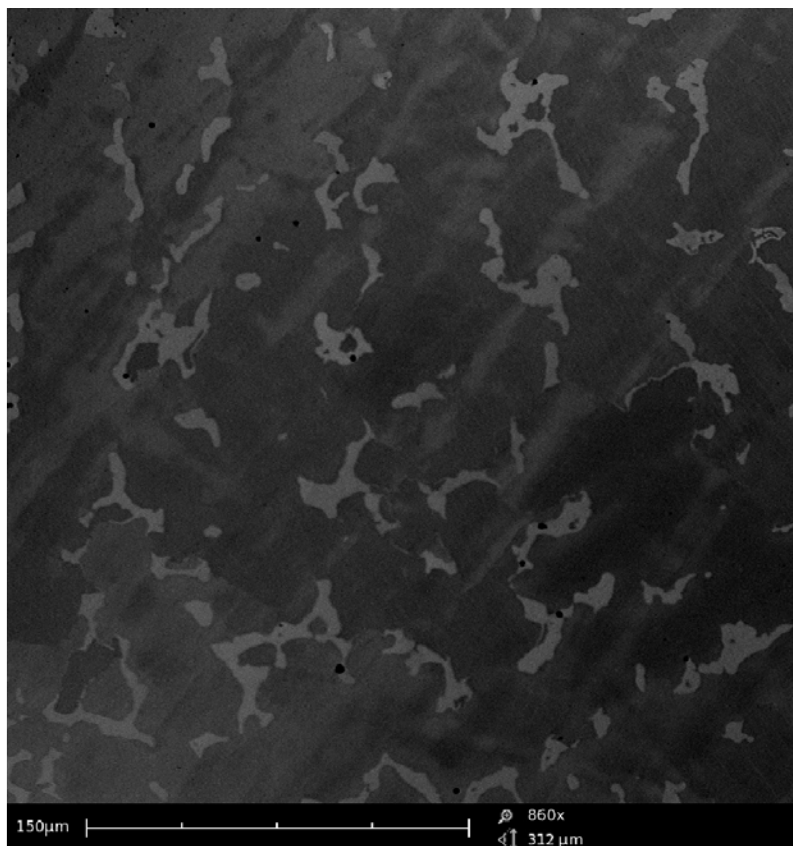


Rys. 2. Zestawienie wyników pomiaru twardości z danymi statystycznymi

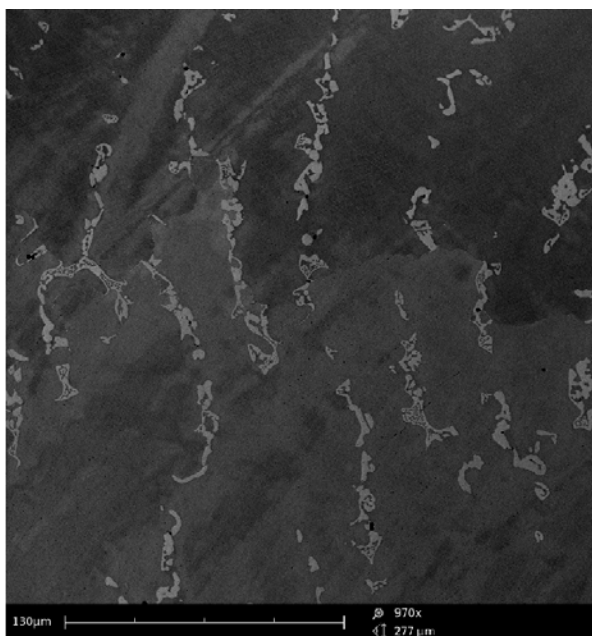
Analiza statystyczna testem Shapiro-Wilka pomiaru twardości wykazała, że otrzymane wyniki nie mają rozkładu normalnego $p < 0,05$. Natomiast test istotności U Manna-Whitneya (dla $\alpha = 0,05$) wykazał, że różnice w pomiarze twardości są istotne statystycznie ($p < 0,05$) pomiędzy R1 i R3 (dla których $p = 0,000228$) oraz pomiędzy R2 i R3 (dla których $p = 0,000330$). Nie ma natomiast istotnej różnicy w twardości pomiędzy R1 i R2 ($p > 0,05$) dla których otrzymano $p = 0,3688$.

4.3. Analiza strukturalna

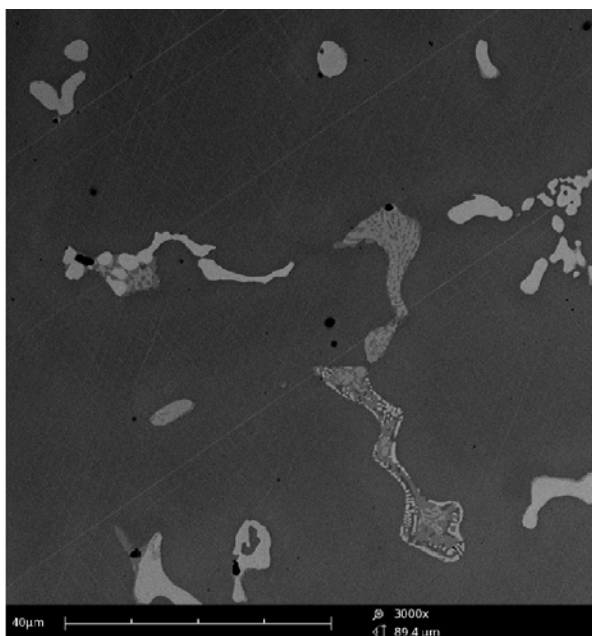
Obrazy mikrostruktury wykonano przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego Phenom G2 Pro. Na rysunkach 3 i 4 dla próbki R1 oraz R2 widoczna jest struktura dendrytyczna z wydzieleniami węglików. Przy większym powiększeniu w obydwu przypadkach dopatrzeć można węglików występujących w postaci lamelarnej lub zwartej w postaci bloków (rys. 5 i 6).



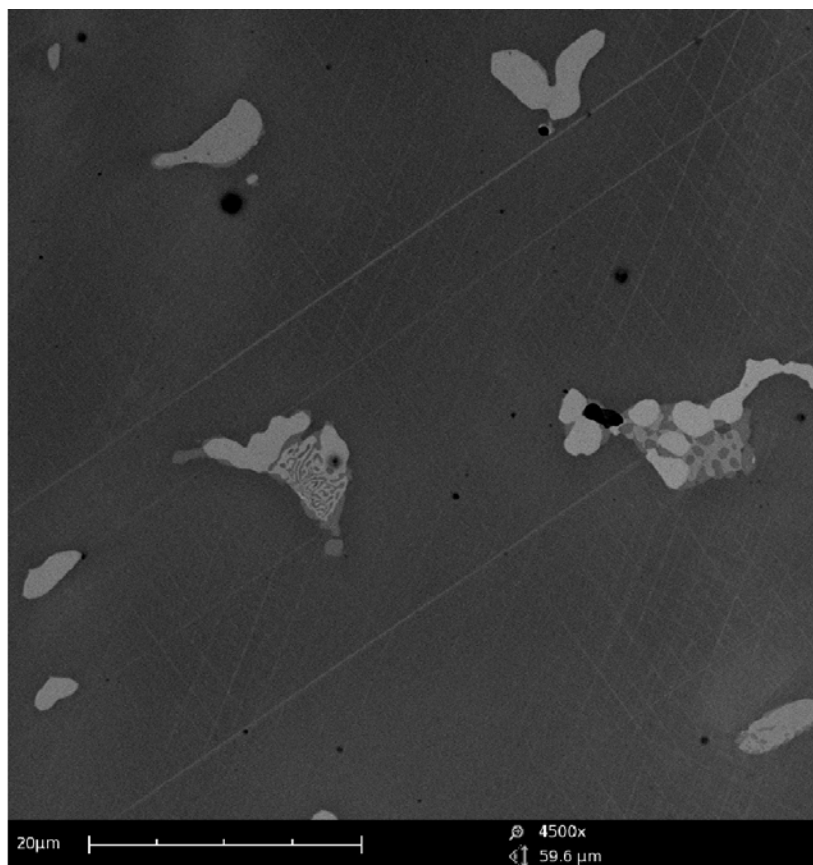
Rys. 3. Mikrostruktura próbki R1, powiększenie 860x



Rys. 4. Mikrostruktura próbki R2, powiększenie 970x



Rys. 5. Mikrostruktura próbki R1, powiększenie 3000x



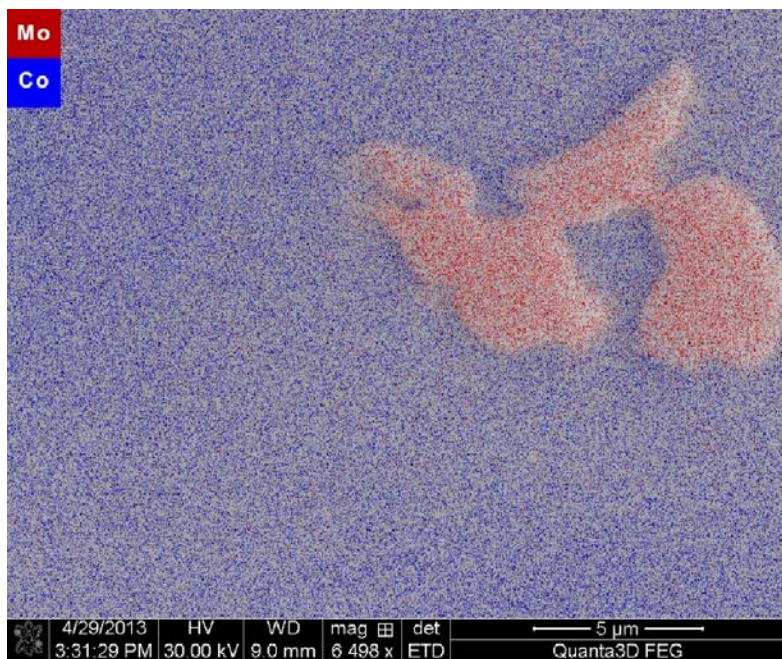
Rys. 6. Mikrostruktura próbki R2, powiększenie 4500x

4.4. Analiza składu chemicznego w obszarach występowania węglików

Analizę zrealizowano przy pomocy mikroskopu Quanta 3D FEG (FEI) z systemem analitycznym (EDAX) EDS. Na rysunkach przedstawiono rozkład głównych pierwiastków badanego stopu. W miejscu występowania węglików widoczna jest zwiększona obecność molibdenu i chromu (rysunki 7 i 8).



Rys. 7. Wyniki analizy składu chemicznego: Cr, Co



Rys. 8. Wyniki analizy składu chemicznego: Mo, Co

5. Wnioski

Stop fabrycznie nowy i stop z dodatkiem 50% materiału wtórnego charakteryzują się podobną mikrostrukturą, węgliki wykazują dwoista budowę lamelarną i blokową. Analiza statystyczna wykazała brak istotnych różnic w wynikach pomiaru twardości pomiędzy stopem nowym a stopem z dodatkiem złomu z przetopów. Ponadto średnia wartość twardości nowego stopu jest mniejsza od deklarowanej przez producenta. Rozpatrując wyniki przeprowadzonych badań, możliwe jest wykorzystanie dodatku w postaci jednokrotnego przetopu w zawartości 50%. Wyniki badań dają podstawę do przeprowadzenia testów większej kombinacji przetopów np. do przetopów aż piątej generacji lub badanie wpływu różnych udziałów procentowych dodatku złomu poprodukcyjnego na badany stop.

Literatura

1. Świczko-Żurek B.: Biomateriały. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 2009.
2. Bauer J., Cella S., Pinto M. M., Costa J. F., Reis A., Loguercio A. D.: The use of recycled metal in dentistry: Evaluation of mechanical properties of titanium waste recasting. Volume 54, 2010 Str. 1312–1316 [online], Dostępny w Internecie: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344910001199>
3. Pierzynka R., Marciniak S., Klimek L.: Wpływ liczby przetopień na właściwości mechaniczne stopu DUCINOX. Nowoczesny Technik Dentystyczny, Nr 2, 2010, str. 22-24.
4. Walczewska A., Zgórzyńska E., Sokołowski K., Łukomska-Szymańska M., Saczko J., Kulbacka J., Sokołowski J.: Wpływ powtórnego topienia stopów CoCr stosowanych w protetyce stomatologicznej na cytotoksyczność fibroblastów skóry ludzkiego. Protetyka stomatologiczna, Tom LXII, wydanie 1, 2012, str. 31-37.
5. Surowska B., Beer K., Bienias J.: Wpływ recyklingu na strukturę i właściwości wytrzymałościowe odlewniczego stopu kobaltu stosowanego w stomatologii. str. 119-123, [dostęp:21.11.2013] Dostępny w Internecie: http://www.actawm.pb.edu.pl/volume/vol5no3/SUROWSKA_BEER_BIENIAS_PL_2011_054.pdf
6. Walczak M., Beer K., Surowska B., Borowicz J.: The issue of Reusing remelted CoCrMo alloys In dental prosthetics. Archives of Civil and Mechanical Engineering, Volume 12, Issue 2, 2012, str. 171-177.
7. Górny Z.: Odlewnicze stopy kobaltu. Wydawnictwo Instytut Odlewnictwa, Kraków, 2008.
8. Bojar Z.: Analiza Morfologii i składu chemicznego węglików w odlewniczych stopach kobaltu. Krzepnięcie metali i stopów, 1996, nr 27, PAN – oddział Katowice, str. 85-92.
9. Opiekun Z.: Kształtowanie struktury i właściwości mechaniczne żarowytrzymałych odlewniczych stopów kobaltu, Wydawnictwo Politechniki Rzeszowskiej, 2005.
10. Giacchi J.V., Morando C.N., Fornaro O., Palacio H.A.: Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co–Cr–Mo alloys. Materials Characterization, Volume 62, Issue 1, str. 53–61.

11. Craig R. G. red., Powers J. M., Sakaguchi R. L.: Materiały stomatologiczne; [tł. z jęz. ang. Ewa Andrzejewska et al], Elsevier Urban & Partner, Wrocław 2008. [Craig 136-138].
12. Surowska B., Beer K., Borowicz J., Veremchuk I. Wpływ technologii odlewania na jakość stomatologicznego stopu kobaltu. Postępy Nauki i Techniki, Nr 11, 2011, str. 81-88.
13. Al-Ali A.: Evaluation of macrohardness of recasted Cobalt-chromium alloy. Al-Rafidain Dental Journal, Volume 7, Issue 1, 2007, str. 111-117.
14. [14] Hajduga M., Puchalik A.: Oszacowanie przydatności stopu Hraenium NA po przetopieniu w kontekście badań strukturalnych. Nowoczesny Technik Dentystyczny, Nr 3, 2009, str. 56-60.
15. Banaszek K., Pietnicki K., Klimek L.: Wpływ parametrów obróbki strumieniowo-ściernej na liczbę cząstek ścierniwa wbitych w powierzchnię stopu niklowo-chromowego. Inżynieria materiałowa, nr 4, wydawnictwo sigma-not. Warszawa 2011.
16. Pietnicki K., Szymański W., Marciniak K., Klimek L.: Wpływ parametrów obróbki strumieniowo-ściernej na stan powierzchni kobaltowo-chromowego stopu protetycznego. Osiągnięcia inżynierii materiałowej w aplikacjach protetyki stomatologicznej. Red. Jurczyka M. i Szczerby A.. Wydawnictwo Wyższe Szkoły Edukacji i Terapii, Poznań 2011, str. 31-46.
17. Remanium 2001 CoCrMoW bonding alloy, type 5 acc. to DIN EN ISO 9693/DIN EN ISO 22674. Dentaurum.de [online],[dostęp 10.11.2013], Dostępne w Internecie: <http://www.dentaurum.de/files/989-336-00.pdf>

Wpływ udziału dodatku przetopu na strukturę i twardość stomatologicznego stopu kobaltu

Streszczenie

Dane literaturowe dotyczące wykorzystania w protetyce stomatologicznej dodatku materiału z wtórnych przetopów są podzielone. Niektórzy autorzy twierdzą, że badane właściwości dla materiałów z dodatkiem materiału poprodukcyjnego nie odbiegają znacznie od tych dla stopu fabrycznie nowego, inni z kolei nie zgadzają się z tą tezą. Dlatego też, w pracy analizowano możliwość wykorzystania dodatku złomu w technice protetycznej wykorzystując do tego celu badania struktury oraz pomiary twardości. Najważniejsze wnioski dotyczą możliwości zastosowania nowego stopu z dodatkiem 50% materiału pochodzącego z jednokrotnego przetopu.

The influence of recast addition on structure and toughness of dental cobalt alloy

Abstract

The literature on the use of the additive material from the secondary recast in stomatology prosthetic shows division between theories of usage this kind of materials. Some authors claim that the tested properties for materials with the addition of postproduction material are not differ significantly from those for the brand new alloy, others do not agree with this thesis. Therefore, this work analyzed the possibility of using the additive of recasted material in the prosthetic technique using for this purpose structure analysis and hardness measurements. The most important conclusions affects the possibility of using a new alloy with 50% of material addition from recasting once.

Badania strukturalne elementu zacisku hamulcowego

1. Wstęp

Rozwój transportu drogowego wymusza nieustanny postęp w systemach związanych z bezpieczeństwem pojazdów, środków eksploatacyjnych i infrastruktury drogowej [1], a także systemów produkcyjnych, szczególnie części samochodowych odpowiedzialnych za bezpieczeństwo ruchu drogowego. Według danych Głównego Urzędu Statystycznego (rys. 1), statystycznie prawie co drugi Polak był właścicielem samochodu w 2012 roku.

JAK ROŚNIE LICZBA SAMOCHODÓW W POLSCE



Rys. 1. Ilość samochodów w Polsce na przestrzeni kilku lat [2]

Ogromne znaczenie dla bezpieczeństwa użytkownika pojazdu ma dokonywanie przeglądów okresowych pojazdu i jego podzespołów. Jednym z układów pojazdu samochodowego podlegających kontroli jest stan układu hamulcowego. Układ hamulcowy ma decydujący wpływ na poziom bezpieczeństwa czynnego samochodu [3]. Wymagania stawiane układom

¹ Email: klaudia.klima93@gmail.com, Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Koło Naukowe Metaloznawców

² Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów

³ Email: kzdrodowska@wip.pcz.pl, Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Koło Naukowe Metaloznawców

⁴ Email: m.szala@pollub.pl, Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Materiałowej, www.wm.pollub.pl

hamulcowym samochodów sformułowano w Regulaminie 13 Europejskiej Komisji Gospodarczej ONZ (ECE) [4]. Jakość wykonania podzespołów układu hamulcowego tj. np. uchwytów do klocków hamulcowych, w dużym stopniu wpływa na bezpieczeństwo podczas eksploatacji pojazdu. Jakość wytwarzanego elementu jest kontrolowana również w trakcie procesu produkcyjnego uchwytów do klocków hamulcowych. Badaniom może podlegać m.in. struktura wewnętrzna wyrobu od której zależą jego właściwości użytkowe.

Celem pracy było scharakteryzowanie układów hamulcowych oraz identyfikacja i opis struktury materiału, z którego został wykonany uchwyt do klocków hamulcowych.

1.1. Samochodowe układy hamulcowe

1.1.1. Opis i podział układów hamulcowych

Złożoność współczesnego hydraulicznego układu hamulcowego, wynika przede wszystkim z jego powiązania z innymi układami wspomagającymi kierowcę [1]. Układ hamulcowy to zbiór elementów, który umożliwia zmniejszenie prędkości i jest odpowiedzialnych za zatrzymanie pojazdu [5]. Rozróżniamy dwa podstawowe typy układów hamulcowych [5]: podstawowy – inaczej zwany roboczym, najczęściej układ hydrauliczny, aktywowany i obsługiwany zazwyczaj prawą nogą. Jest to układ jednostabilny – dodatkowy – zwany potocznie hamulcem ręcznym lub awaryjnym, aktywowany ręcznie lub lewą nogą. Jest to zwykle układ cięgien i dźwigni, ale także bywa hydrauliczny. Jest to układ wielostabilny.

Układ hamulcowy składa się zazwyczaj z następujących części [6]:

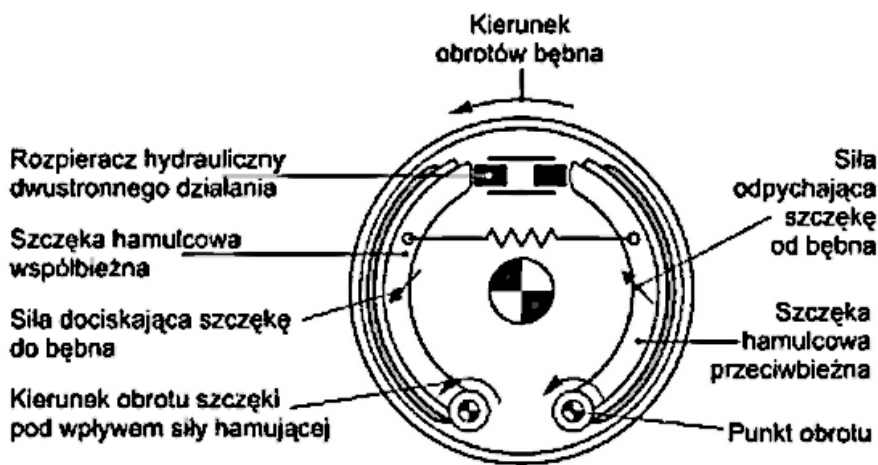
- przewód elastyczny,
- zacisk hamulca,
- pedał hamulca,
- pompa hamulcowa,
- przewód ciśnieniowy.

1.1.2. Hamulce bębnowe

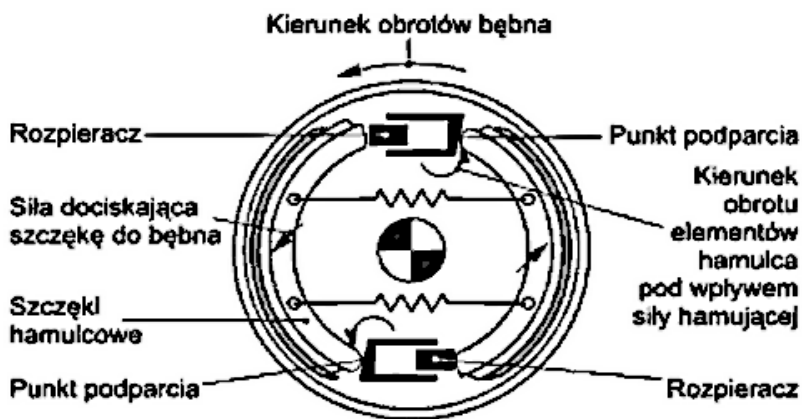
Obecnie w literaturze stosowane są dwie nazwy tego rodzaju hamulców – hamulce bębnowe [7,8] i hamulce szczękowo – tarczowe. Dopuszczalne jest stosowanie zamiennie tych obu nazw i nie wynika to własności konstrukcyjnych [8]. Hamulce bębnowe to rodzaj hamulca ciernego, w którym szczęki z okładzinami dociskane są rozpieraczami do bębna przytwierdzonego do piasty koła. Mają najczęściej zastosowanie w tylnej osi samochodów osobowych, natomiast w przypadku pozostałych pojazdów występują także przy osi przedniej. W zależności od konstrukcji pojazdu rozróżnia się hamulce bębnowe typu [9]:

– *Simplex* – gdzie w budowie stosuje się jeden rozpieracz dwustronnego działania, mają dwie szczęki o stałych punktach obrotu i jeden cylinderek hamulcowy dwustronnego działania, rysunek 2;

– *Duplex* – mają dwie szczęki, (rysunek 3). W odróżnieniu od hamulca typu Simplex, posiada dwa rozpieracze zamontowane po przeciwnych stronach koła, których tylne strony stanowią punkt podparcia dla drugiej szczęki.



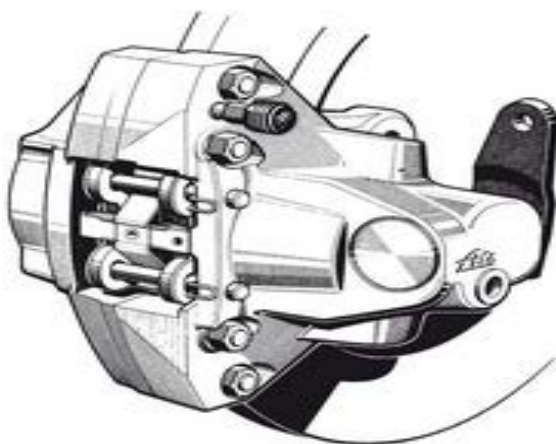
Rys. 2. Hamulce typu Simplex [10]



Rys. 3. Hamulec typu Duplex [10]

1.1.3. Hamulce tarczowe

Układ hamulcowy składa się z dwóch podstawowych zespołów, a mianowicie: mechanizmu hamulcowego i mechanizmu uruchamiającego hamulce [12]. Mechanizm hamulcowy ma za zadanie zmianę energii kinetycznej pojazdu poprzez tarcie, w energię ciepłą, a następnie rozproszenie jej [12]. W samochodach osobowych jak i motocyklach stosowany jest do hamowania kół przednich. Głównymi elementami budowy jest tarcza sztywnie połączona z piastą koła i klocki hamulcowe dociskane do niej przez tłoczki umieszczone w zacisku, całość przymocowana jest do zawieszenia. Hamulec tarczowy przedstawiono na rysunku 4.

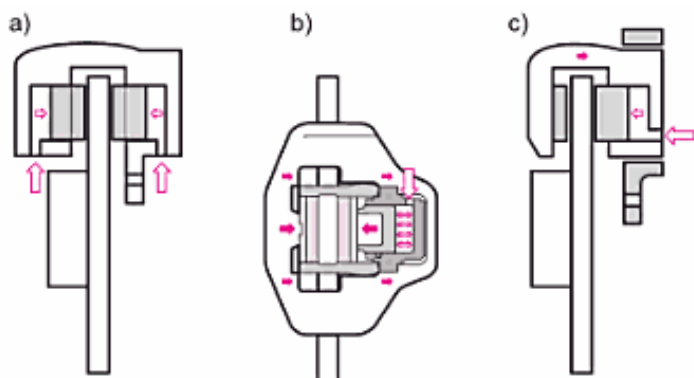


Rys. 4. Kompletny hamulec tarczowy firmy ATE [11]

1.1.4. Uchwyt do klocków hamulcowych

W hamulcach tarczowych siła hamująca wytwarzana jest na powierzchni tarczy hamulcowej, zamocowanej na piastce koła i obracającej się razem z kołem jezdny. Rozróżnia się trzy rodzaje uchwytów do klocków hamulcowych: nieruchomy, pływający i przesuwany przedstawione na rysunku 5.

W hamulcach o uchwycie typu nieruchomego (rys. 5a), po obu stronach tarczy znajdują się tłoczki, które dociskają do niej klocki hamulcowe. Na rysunku 5b przedstawiony jest hamulec o uchwycie pływającym, który osadzony jest na nieruchomym wsporniku. Tłoczek dociska wewnętrzną wkładkę cierną do tarczy i jednocześnie popycha uchwyt w przeciwną stronę tak, że dociska on wkładkę cierną zewnętrzną do przeciwnej strony tarczy. Zasada działania uchwytu przesuwnego (rys. 5c), polega na dociśnięciu wewnętrznej wkładki czarnej do tarczy. Wytwarzana jest przy tym siła reakcji przesuwa obudowę, która dociska do tarczy wkładkę zewnętrzną [13].

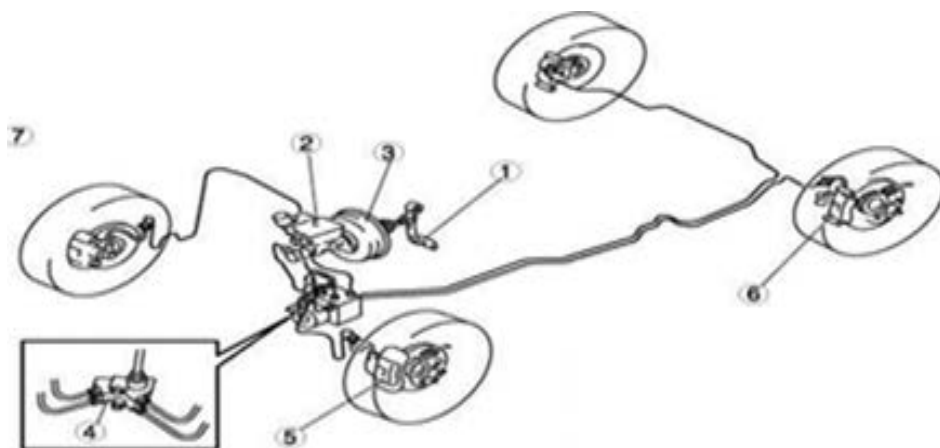


Rys. 5. Rodzaje hamulców tarczowych o uchwycie: a) nieruchomym, b) pływającym, c) przesuwającym (opis w tekście) [13]

1.1.5. Zasada działania układu hamulcowego

Układ hamulcowy jest najważniejszym elementem konstrukcyjnym każdego pojazdu. Jego zasada działania jest dość skomplikowana i niezwykle ważna dla prawidłowego i bezpiecznego poruszania się pojazdami. Dlatego warto samodzielnie zweryfikować stan układu hamulcowego i w przypadku stwierdzenia jakichkolwiek nieprawidłowości zlecić naprawę specjalistom. Działanie hamulców polega na naciśnięciu nogą pedału hamulca. Układ dźwigni przenosi i wzmacnia siłę nacisku na tłoczki pompy hamulcowej. Pompa tłoczy nieściśliwy płyn hamulcowy przez przewody hamulcowe do zacisków. Tłoczki zacisków naciskają na klocki hamulcowe [14]. Klocki hamulcowe dociskane są do bocznej powierzchni tarcz hamulcowych. Tarcze są zamocowane do piast kół. W konsekwencji tarcie klocków o tarcze powoduje hamowanie kół jezdnych. Prawie we wszystkich współczesnych samochodach są urządzenia wspomagające, zwykle podciśnieniowe, które powodują zmniejszenie siły wymaganej do przyłożenia na pedał. Wystarczy lekki nacisk na pedał hamulca, aby spowodować skuteczne hamowanie. Podciśnienie zasilające urządzenie wspomagające pobierane jest z układu dolotowego [14]. Elementy układu hamulcowego i ich wzajemne powiązanie przedstawia rysunek 6.

Dla prawidłowego funkcjonowania całego układu hamulcowego istotne są własności jego czynnika roboczego [16]. Bardzo ważne jest utrzymanie właściwego poziomu płynu hamulcowego, jego częsta kontrola i uzupełnianie, bądź wymiana gdy parametry jakościowe płynu ulegną pogorszeniu [16].



Rys. 6. Układ hamulcowy i jego elementy: 1. Główny cylinder układu hamulcowego 2. Pompa hamulcowa 3. Korektor rozkładu sił hamowania 4. Przednie zaciski hamulcowe, tarcze i klocki hamulcowe 5. Tylny zacisk hamulcowy, tarcze i klocki hamulcowe [15]

1.2. Wady i usterki układów hamulcowych

Jak każde urządzenie tak i układy hamulcowe podlegają pewnym defektom, mogą się zużyć, uszkodzić lub zniszczyć podczas użytkowania pojazdu. Wady powstałe podczas produkcji i usterki eksploatacyjne mogą być lokalizowane nie tylko na tarczy hamulcowej ale również na innych elementach układu hamulcowego takich jak uchwyty klocków hamulcowych. Tarcza hamulcowa należy do głównych części układów hamulcowych tarczowych i najczęściej wykonane są z żeliwa. Fakt ten wpływa na stałość wymiarów tarcz w dużym zakresie temperatur (np. podczas hamowania można nastąpić wzrost temperatury elementu). Do innych bardzo ważnych właściwości tarcz, uzyskiwanych na etapie projektowania ich geometrii, procesów obróbki ciekłego metalu, jego odlewania a następnie w wyniku obróbki mechanicznej, jest uzyskiwanie wymaganej odporności na pęknięcia, tłumienie drgań, odporność na odkształcenia (mechaniczne i cieplne) i ścieranie itp. [17]. Dla prawidłowej pracy układu hamulcowego nie bez znaczenia pozostaje stan techniczny pozostałych jego podzespołów takich jak np. uchwyt do klocków hamulcowych. Problem zużycia dotyczy nie tylko elementów konstrukcyjnych, ale także czynnika roboczego czyli płynu hamulcowego [1].

2. Badania strukturalne uchwytu klocków hamulcowych

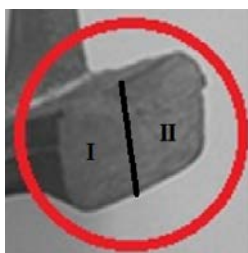
2.1. Przedmiot badań i metodyka badań

Zbadano nowy komercyjnie dostępny uchwyt do klocków hamulcowych który przedstawiono na rysunku 7. Wykonano badania makroskopowe,

polegające na oględzinach powierzchni uchwytu do klocków hamulcowych. Na rysunku 8 przedstawiono podział badanego elementu na dwa obszary, z których pobrano próbki i wykonano zglądy metalograficzne.



Rys. 7. Przedmiot badań – uchwyt hamulcowy



Rys. 8. Obszary badanego uchwytu poddane badaniom

Obserwacje prowadzono na zglądach nietrawionych i trafionych Nitalem (roztworem kwasu azotowego i etanolu). Badania mikrostruktur wykonano na mikroskopie optycznym Axiovert 25 firmy Carl Zeiss Jena, zastosowano powiększenia 50x, 100x, 200x i 500x.

Za pomocą programu Image J dokonano ilościowej oceny mikrostruktury. Na analizowanych zglądach metalograficznych przy powiększeniu 100x,

określono udziały procentowe poszczególnych składników strukturalnych (osnowy i wydzielen grafitu). W oparciu o procedury opisane w Poradniku Inżyniera Odlewnika [18] oraz w normie PN-75/H-04661 obliczono udziały procentowe poszczególnych składników strukturalnych oraz określono stopień dyspersji perlitu. Dokonano klasyfikacji wydzielen grafitu w żeliwie, zgodnie z normą PN-75/H-04661 w zależności od jego kształtu, wielkości i rozmieszczenia. Ocenę wielkości wydzielen grafitu przeprowadzono na podstawie średniej średnicy trzech największych wydzielen grafitu znajdujących się w polu widzenia zglądu które oznaczono w trzech różnych miejscach zglądu metalograficznego. Dokonano porównania wyników badań mikrostrukturalnych dla obszarów I i II.

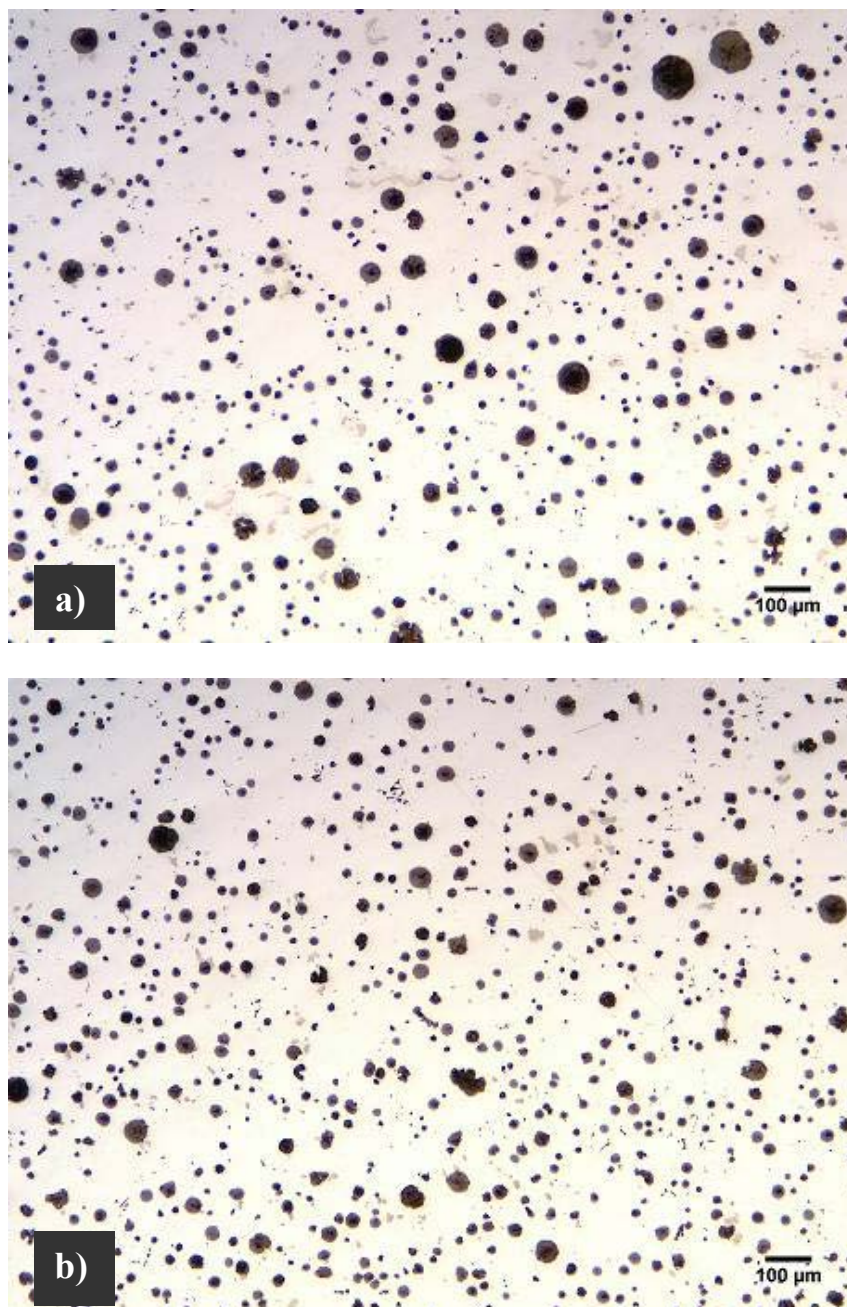
2.2. Wyniki badań i ich analiza

W badaniach makroskopowych stwierdzono, iż uchwyt nie posiada pęknięć, rys i śladów korozji. Mikrostruktury badanych zglądów nietrafiionych, obserwowane dla poszczególnych obszarów (I oraz II) przedstawiono na rysunku 9. Stwierdzono, iż materiał z którego został wykonany badany element to żeliwo szare z grafitem sferoidalnym. Rozmieszczenie grafitu w obszarach I i II jest równomierne. Wydzielenia grafitu przedstawiają morfologię kulistą.

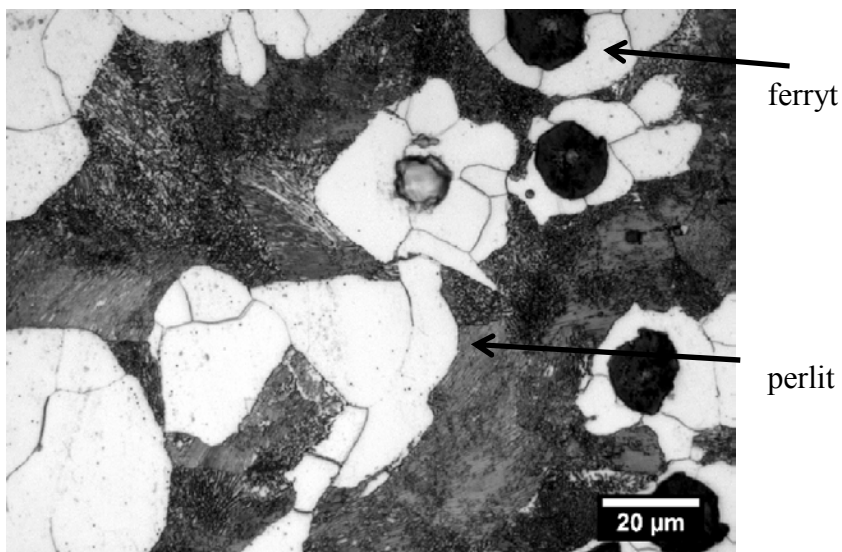
Na rysunkach 10-12 przedstawiono obrazy mikrostruktury uchwytu do klocków hamulcowych po wytrawieniu w Nitalu. Na podstawie obserwacji zglądów trawionych stwierdzono, iż osnowę żeliwa stanowi perlit oraz ferryt. Na rysunku 10 oznaczono wymienione składniki strukturalne osnowy.

Wyniki oceny ilościowej mikrostruktury uzyskane w obszarze I wskazują iż kuliste wydzielenia grafitu mają wielkość odpowiadającą klasie Gw90 (powyżej 60 do 120 μm). Grafit ułożony jest równomiernie. Jak podaje literatura [18-21] największą wytrzymałość oraz plastyczność uzyskuje się przy całkowicie kulistej postaci grafitu. Natomiast w obszarze II badanego uchwytu, wydzielenia mają kształt kulisty, o wielkości odpowiadającej klasie Gw45 (powyżej 30 do 60 μm).

Kształt wydzielen grafitu w odlewach może być różny od kulistego co może być zależne od składu chemicznego żeliwa. Kształt, wielkość i rozmieszczenie wydzielen grafitu zależne jest np. od szybkości stygnięcia stopu – prędkości odbierania ciepła od odlewu, odległości od powierzchni lub grubości elementu (grubość ścianki odlewu) [18,19,20].



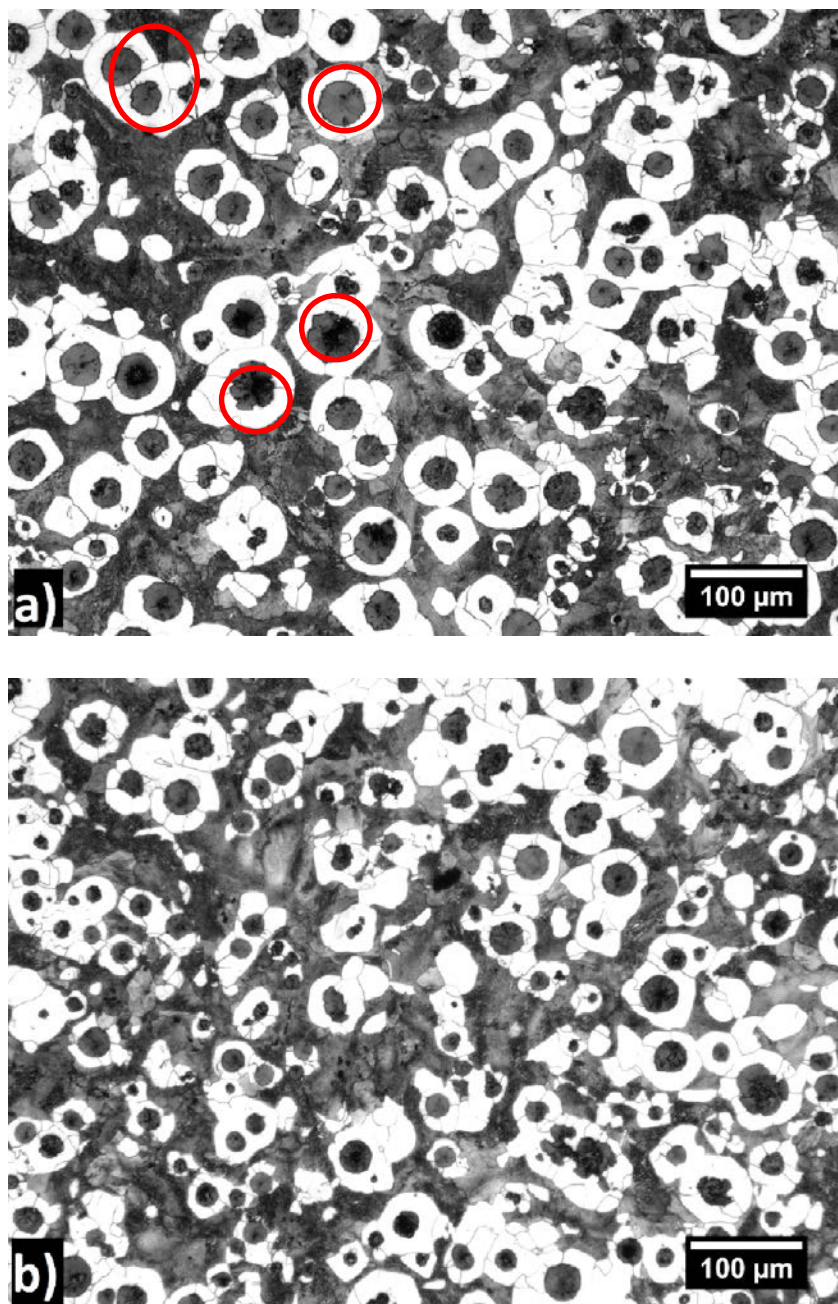
Rys. 9. Mikrostruktura uchwytu do klocków hamulcowych powiększenie 50x
a) I obszar , b) II obszar



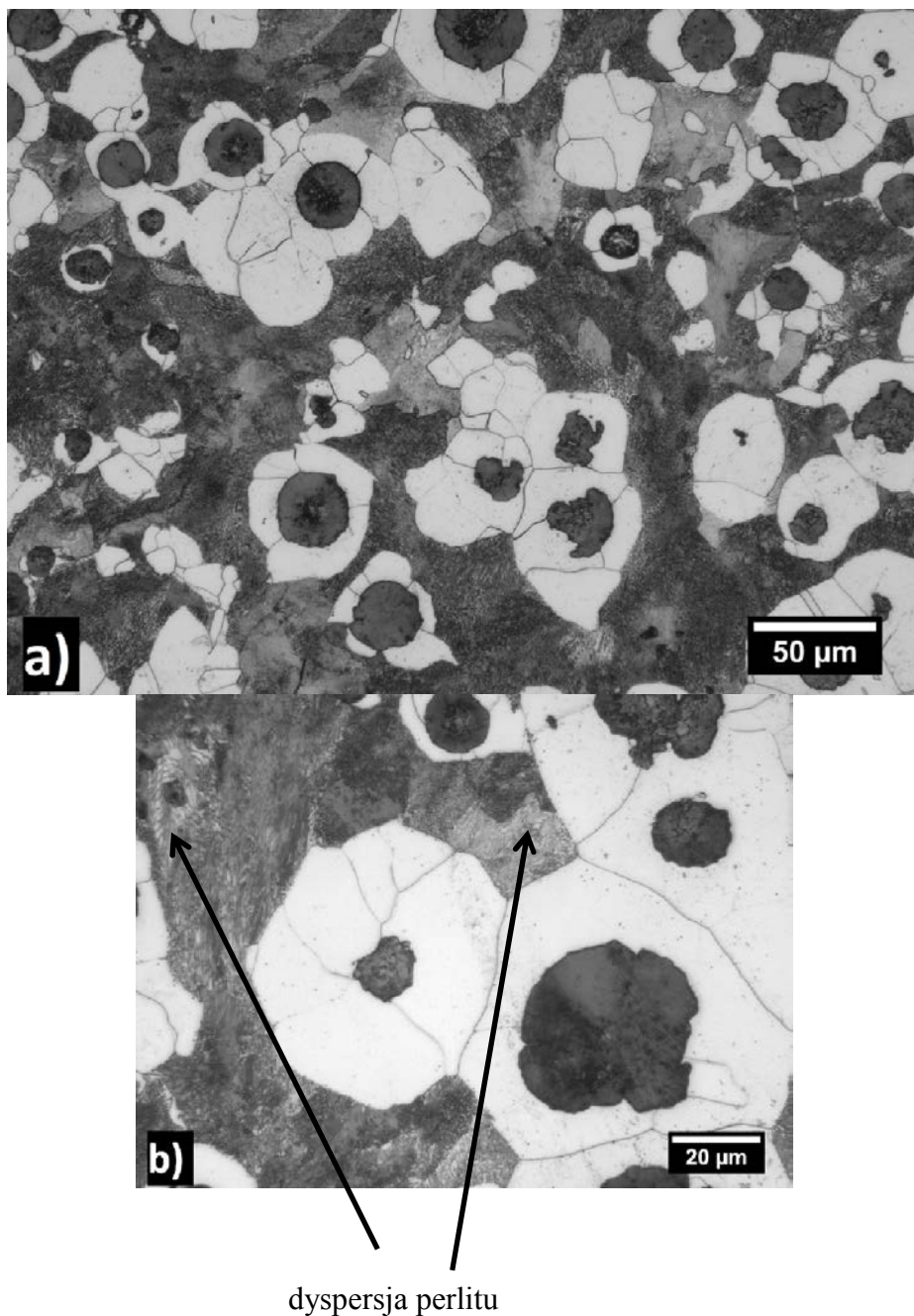
Rys. 10. Żeliwo szare z grafitem sferoidalnym pow. 500x z zaznaczoną osnową perlityczno-ferrytyczną

Grafit w obszarze I ma postać kulistą, a jego rozmiary są znacznie większe niż w obszarze II. Na rys. 11 a) zaznaczono przykładowe miejsca, w których grafit sferoidalny jest znacznie większy niż w obszarze I. Powierzchniowy udział w grafitu w mikrostrukturze, w wybranych obszarach jest porównywalna jednakże w I obszarze grafit jest on większy i jest ułożony w skupiskach (rys. 11). W obszarze II obserwuje się stosunkowo drobniejsze wydzielania grafitu i jest on rozłożony równomiernie na obserwowanej powierzchni. Obok postaci kulistej można zaobserwować wydzielania grafitu w postaci gniazd zwartych. Spotykane są one często w żeliwach wysokokrzemowych [22].

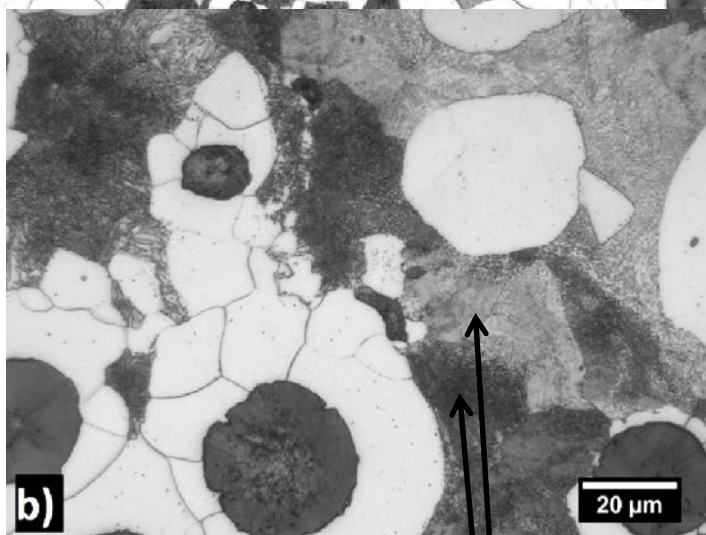
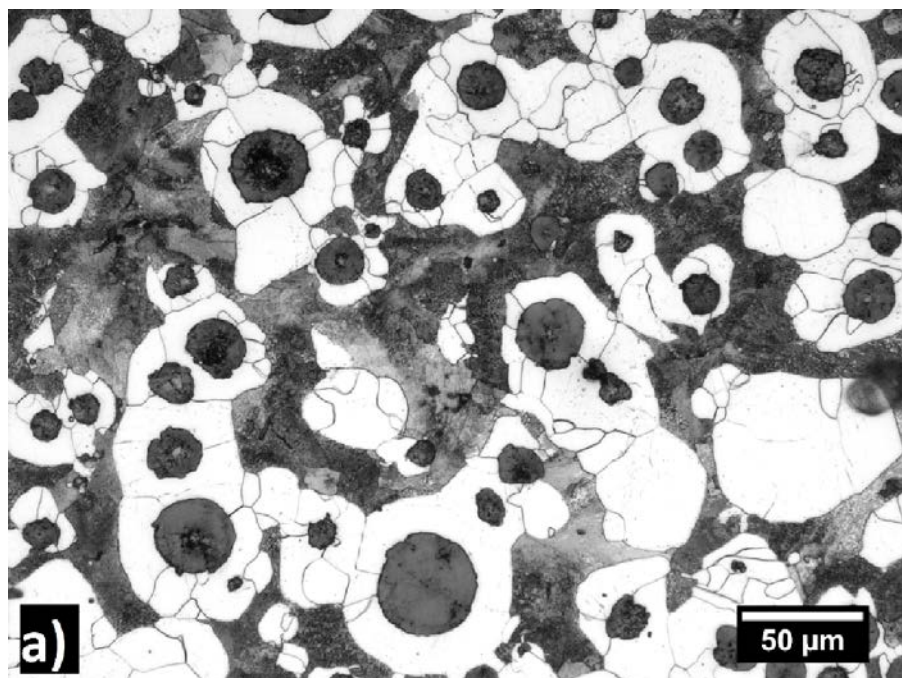
Wyniki ilościowej oceny mikrostruktury badanego uchwytu dla dwóch analizowanych obszarów analizy obrazu otrzymane przy użyciu programu Image J oceniają wyznaczają udział grafitu w obszarze I na poziomie około 10%, a w obszarze II około 11%. Resztę stanowi metalowa osnowa. W obszarze I ferryt stanowi około 44%, a perlit 46%. Natomiast w obszarze II udział ferrytu to około 41%, a perlitu to około 48%. Udziały procentowe w mikrostrukturze ferrytu i perlitu zależą w dużej mierze od prędkości chłodzenia elementu (szczególnie w zakresie eutektycznym) oraz od jego grubości [18,19]. Zarówno w obszarze I jak i II odnotowano różnice w stopniu dyspersji perlitu co przedstawiono na rysunkach 12 i 13.



Rys. 11. Grafit sferoidalny: a) obszar pierwszy, b) obszar drugi, pow. 100x



Rys. 12. Żeliwo szare z grafitem sferoidalnym a) pow. 200x i b) pow. 500x z zaznaczoną dyspersją perlitu. Obszar I



dyspersja perlitu

Rys. 13. Żeliwo szare z grafitem sferoidalnym a) pow. 200x i b) pow. 500x z zaznaczoną dyspersją perlitu. Obszar II

3. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie wykonanych badań i obserwacji można stwierdzić, że uchwyt do klocków hamulcowych ma strukturę żeliwa szarego z grafitem sferoidalnym w osnowie perlityczno-ferrytycznej. Stwierdzono w mikrostrukturze badanego elementu dla dwóch rozpatrywanych obszarów, większy udział procentowy perlitu niż udział ferrytu.

Odnotowano nieznaczne różnice w kształcie i rozmiarach wydzieleni grafitu dla poszczególnych obszarów badanego elementu. W mikrostrukturze obszaru II występuje stosunkowo więcej grafitu o budowie nieregularnej.

Żeliwo jest stopem odlewniczym i jego mikrostruktura może składać się z osnowy metalowej oraz wydzieleni grafitu (w różnej postaci). Właściwości żeliw zależą m.in. od udziału ilościowego poszczególnych składników strukturalnych od ich rozmiarów czy też stopnia dyspersji.

Literatura

1. Caban J., Holeša L., Jachymek M., Opielak M., Stopa P., Šarkan B., Vrábel J.: Badania płynu hamulcowego w samochodach osobowych. Technika Transportu Szynowego, koleje, tramwaje, metro. Nr 10/2013, s. 1183-1192,
2. http://m.wyborcza.biz/biznes/1,106501,14499702,Polska_dogonila_UE_pod_wzgleciem_motoryzacji_Prawie.html
3. Caban J., Holeša L., The Methods Of The Determination Of Glycol-Based Brake Fluids. Progressive Directions For Mechanical Engineering, Device Building Transportation Industries And Ecology, Materials of the scientific international technical conference of students, postgraduate and young scientists Sevastopol, Ukraine, 20-23 of May, 2013 pp. 65-66.
4. Uniform provisions concerning the approval of vehicles of categories M, N and O with regard to braking. UN ECE, Regulation No 31.
5. Lubiński P., Projektowanie systemów transportu wewnętrznego, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2010.
6. Chicińska B.(red), Podwozia i nadwozia samochodów osobowych., Wydawnictwo REA, Warszawa 2008.
7. Wrzesiński T., Hamowanie pojazdów samochodowych, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1978.
8. Orzełowski S., Naprawa i obsługa pojazdów samochodowych, WSiP, Warszawa 2008.
9. Fundowicz P., Radzimierski M., Wieczorek M., Konstrukcja pojazdów samochodowych, WSiP, Warszawa 2010, s.127.
10. http://zowczak.cba.pl/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=38&Itemid=89
11. <http://www.e-autonaprawa.pl/encyklopedia/hamulec-tarczowy-ang-idisk-brake-i/2085/>
12. Reński A., Budowa samochodów, Układy hamulcowe i kierownicze oraz zawieszenia. Oficyna wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997.
13. Fundowicz P., Radzimierski P., Wieczorek M., Konstrukcje pojazdów samochodowych WSiP, Warszawa 2010.

14. Kinkaid N.M., O'Reilly O.M., Papadopoulos P., Automotive discbrake squeal, Department of Mechanical Engineering, University of California, Berkeley, USA 2002, s. 109-113.
15. <http://autotesty.net.pl/images/stories/hamulce-2.jpg>
16. Caban J., Drożdźiel P., Holeša L., Vrábel J., Šarkan B., Research on the brake fluid testers. TRANSCOM 2013 10th European Conference of Young Researchers and Scientists, Proceedings Section 1, Transport and Communications Technology. University of Žilina, 24-26 June 2013 Žilina, Slovak Republic, pp. 15-18.
17. http://www.wm.pb.edu.pl/uploads/images/File/zal_2.pdf
18. Poradnik inżyniera: odlewnictwo. T1. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa. 1986.
19. Kalata C., Źeliwo, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1957.
20. Morrogh H., Williams W.S., The production of nodular graphite structures in cast iron. Journal on the Iron and Steel Institute, 1948, s.306.
21. Piaskowski J., Jankowski A., Źeliwo sferoidalne, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1974.
22. Soiński M.S., Sferoidyzacja żeliwa niskoaluminiumowo-krzemowego mieszaną cerową, Wydawnictwo WIPMiFS, Częstochowa 2001.

Badania strukturalne elementu zacisku hamulcowego

Streszczenie

Artykuł zawiera opis jednego z kluczowych elementów dla bezpiecznej eksploatacji samochodu – uchwytu hamulcowego. Przeprowadzono badania metalograficzne makroskopowe, mikroskopowe. Scharakteryzowano mikrostrukturę badanego elementu przy użyciu metod metalografii ilościowej. Uchwyt do klocków hamulcowych został wykonany z żeliwa sferoidalnego perlityczno-ferrytycznego.

Structural studies of the brake caliper element

Abstract

In the present work the research on the structure of the key element for vehicle exploitation – the brake handle was presented. Macroscopic and microscopic examinations were conducted. The element microstructure was described by using quantitative metallography methods. The brake handle was made from spheroidal graphite cast iron with pearlite-ferrite matrix.

Struktura odlewniczych stopów magnezu

1. Wprowadzenie

Stopy magnezu należą do grupy stopów lekkich, których znaczenie jako materiału konstrukcyjnego stale wzrasta. Gęstość stopów magnezu – najmniejsza spośród wszystkich metalicznych materiałów konstrukcyjnych wynosząca ok. $1,8\text{g/cm}^3$, korzystne właściwości mechaniczne (wysoka wytrzymałość właściwa, sztywność właściwa, twardość) oraz właściwości technologiczne (dobra lejność, skrawalność, spawalność) sprawiają, że są one coraz szerzej stosowane w przemyśle. Dodatkowym atutem jest możliwość ich recyklingu. Stopy magnezu znalazły zastosowanie przede wszystkim w przemyśle motoryzacyjnym, samochodowym i maszynowym. Materiały te wykorzystuje się na elementy eksploatowane do temperatury 250°C , chociaż dąży się do zwiększenia ich temperatury pracy do 300°C [1-3].

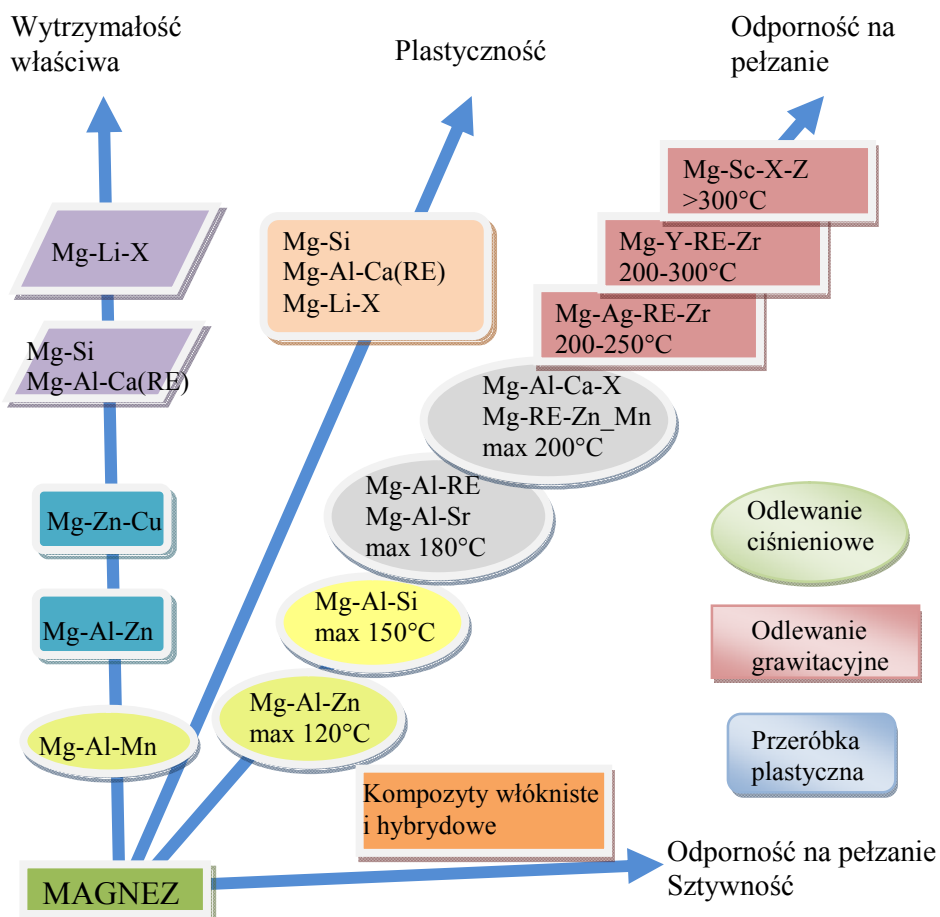
Intensywny rozwój stopów magnezu rozpoczął się z początkiem XX w, kiedy to w 1924 roku po raz pierwszy stopy magnezu z aluminium i cynkiem zostały użyte na tłoki silników samochodowych. W 1940 roku stopy magnezu zastosowano do budowy praktycznie wszystkich części, które nie były narażone na działanie podwyższonej temperatury w samolocie Northrop XP-56. Głównymi problemami utrudniającymi szerokie zastosowanie stopów magnezu były jego łatwopalność, niska plastyczność oraz słaba odporność korozyjna. Punktem zwrotnym w pracach nad zastosowaniem stopów Mg w przemyśle samochodowym było wyprodukowanie w 1949 roku Volkswagena Garbusa, w którym niemal 20 kg elementów wykonano z tych stopów [3]. Stopy magnezu stosowane są w wielu dziedzinach techniki, co powoduje ich ciągły rozwój, głównie w czterech kierunkach przedstawionych na rysunku 1 [1].

Magnez krystalizuje w sieci heksagonalnej zwartej typu A3 o parametrach sieci $a=0,32092\text{ nm}$ i $c=0,52105\text{ nm}$. Metale o strukturze heksagonalnej charakteryzują się słabą odkształcalnością. Wynika to z bardzo niewielu systemów poślizgu występujących w takiej komórce. Dopiero w podwyższonej temperaturze aktywowane są nowe systemy poślizgu. Trudna przeróbka plastyczna stopów magnezu powoduje, że większość elementów z tego materiału wykonywana jest technologiami odlewniczymi.

¹ Email: kosinska.t@gmail.com, Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii

² Email: bartlomiej.dybowski@polsl.pl, Politechnika Śląska, Instytut Nauki o Materiałach

³ Email: andrzej.kielbus@polsl.pl, Politechnika Śląska, Instytut Nauki o Materiałach

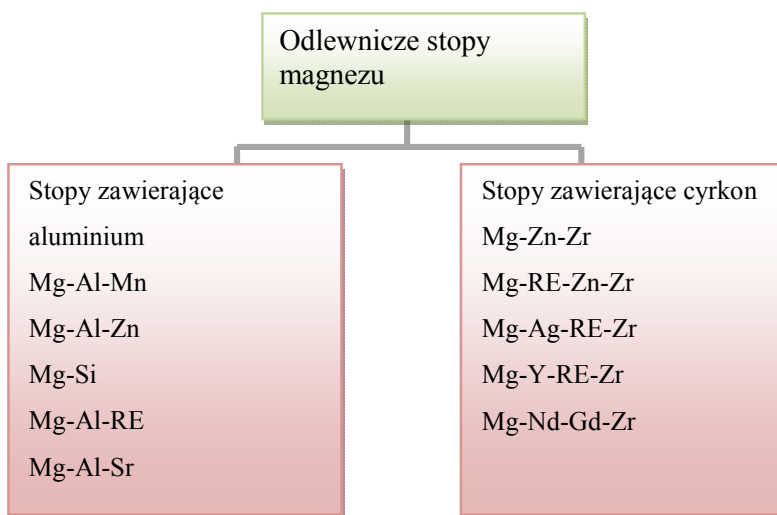


Rys. 1. Kierunki rozwoju stopów magnezu [1]

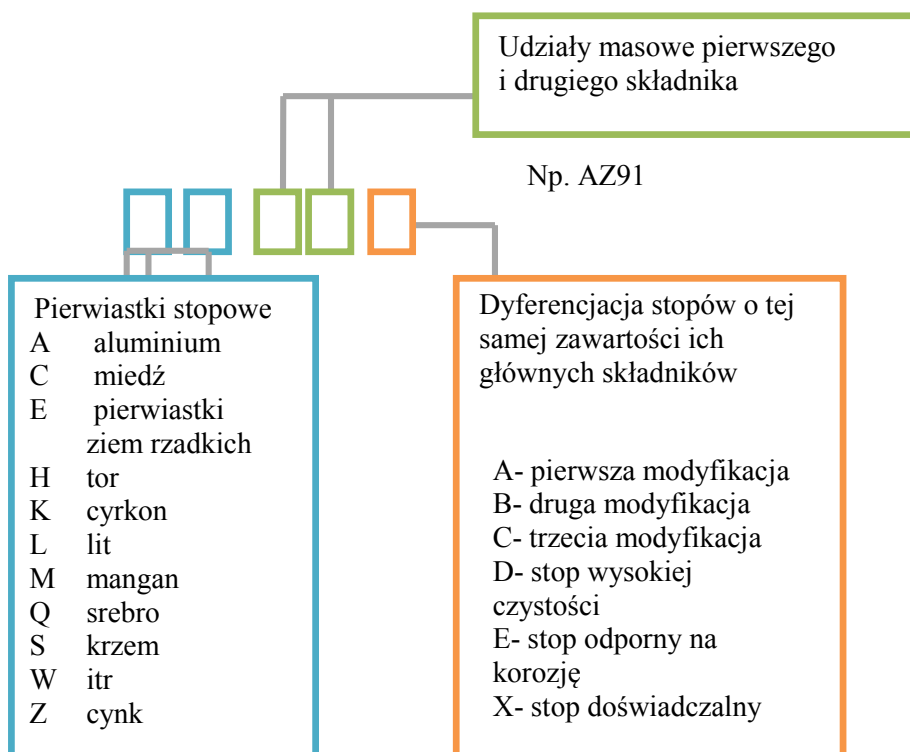
Odlewnicze stopy magnezu ze względu na skład chemiczny dzieli się na dwie grupy: stopy o zawartości aluminium od 3 do 10% z dodatkiem cynku i manganu oraz stopy, w których zawsze występuje cyrkon, a aluminium zastąpiono innymi pierwiastkami (głównie cynkiem, itrem, srebrem, torem i pierwiastkami ziem rzadkich) (rys. 2) [3].

Dla oznaczeń stopów magnezu według ASTM (American Society for Testing Materials) przyjęto system litery-cyfry-litera. Dwie litery na początku to kodowane oznaczenia głównych składników stopowych, następnie dwie cyfry to udziały masowe pierwszego i drugiego składnika przybliżone do 1% mas. Ostatnia litera oznacza dyferencjację stopów o tej samej zawartości głównych składników (rys. 3) [1,8].

Celem pracy jest analiza struktury wybranych odlewniczych stopów magnezu.



Rys. 2. Podział odlewniczych stopów magnezu ze względu na skład chemiczny [3]



Rys. 3. Oznaczenia stopów Mg wg. ASTM [4,8]

2. Stop AZ91

Większość najczęściej stosowanych stopów magnezu bazuje na podwójnym układzie Mg-Al. Z tej grupy największe zastosowanie komercyjne znajdują stopy Mg-Al-Zn (AZ) charakteryzujące się dobrą wytrzymałością na rozciąganie $R_m=117\div 260$ MPa, wydłużeniem $A_5=1\div 7\%$ i dużą odpornością na korozję atmosferyczną. Co więcej dodatek aluminium nie zwiększa w znaczący sposób gęstości oraz ceny stopu. Stopy z grupy AZ charakteryzują się dobrymi właściwościami odlewniczymi. Odlewa się je głównie metodą ciśnieniową, za wyjątkiem stopu AZ91 – najpopularniejszego obecnie stopu magnezu, który również odlewany jest grawitacyjnie [1,3,7,8]. Skład chemiczny oraz właściwości mechaniczne stopu AZ91 według ASTM i Magnesium Elektron UK, przedstawiono w tabeli 1 [4,5].

Tabela 1. Skład chemiczny oraz właściwości mechaniczne stopu AZ91 wg. norm ASTM – B93 oraz standardów Magnesium Elektron UK [4,5].

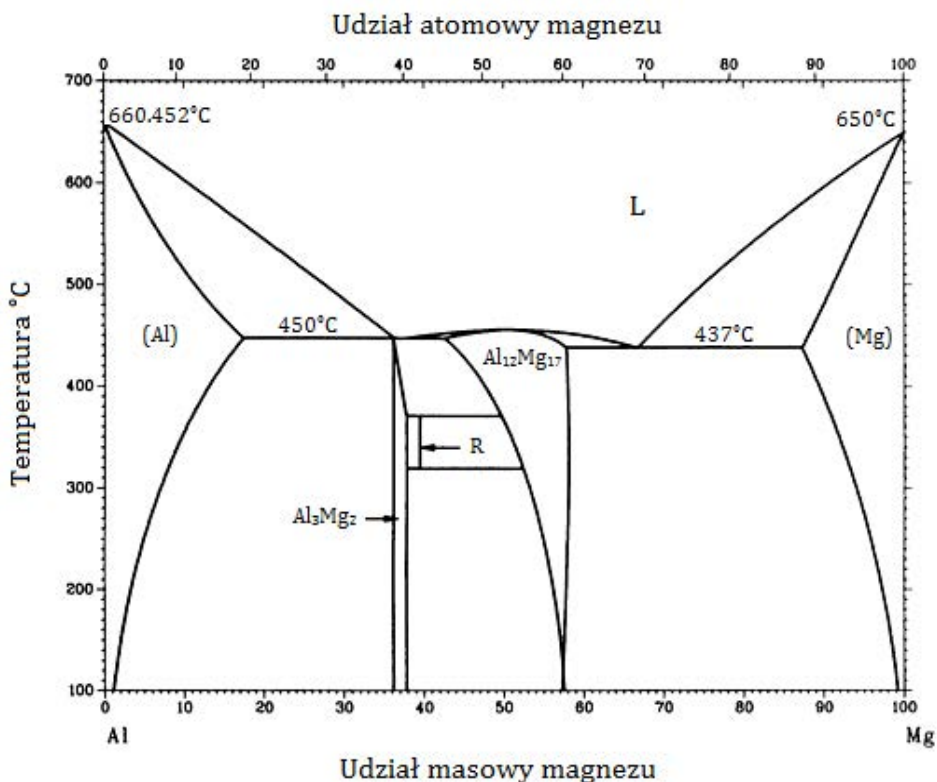
Skład chemiczny [%]							
Mg	Al	Mn	Si max.	Zn max.	Fe max.	Cu max.	Ni max.
reszta	8,5÷9,5	0,17÷0,4	0,05	0,45÷0,9	0,004	0,025	0,001
Właściwości mechaniczne							
R _m [MPa]			R _e [MPa]			A ₅ [%]	
117÷ [‡] 260			83÷125			2÷9	

Dodatki stopowe tworzą z magnezem najczęściej twarde i kruche fazy międzymetaliczne. Dodatek aluminium zwiększa wytrzymałość na rozciąganie i twardość stopu oraz powoduje polepszenie lejućności zwiększając różnicę między temperaturą likwidus i solidus. Zwiększenie zakresu temperatur likwidus-solidus powoduje jednak powstanie zwiększonej porowatości skurczowej. Pierwiastek ten zwiększa odporność korozyjną poprzez tworzenie się pasywnej warstwy tlenków na powierzchni stopu [1,11]. Cynk wprowadzony do stopów Mg-Al w proporcji Al:Zn = 3:1 nie powoduje wydzielania się nowych faz międzymetalicznych, zmniejsza natomiast rozpuszczalność aluminium w α -Mg. Ponadto cynk, tak jak aluminium powoduje zwiększenie lejućności stopu. Mangan podwyższa odporność na korozję – zmniejsza szkodliwość zanieczyszczeń żelazem, miedzią czy niklem, poprzez wiązanie je w fazach typu Al-Mn. Mangan ma także pozytywny wpływ na podwyższenie granicy plastyczności [1,3,4,8].

Mikrostruktura stopu AZ91 w warunkach równowagi składa się w 100% z roztworu stałego α -Mg (rys. 4), jednak w wyniku mikrosegregacji dendrytycznej w nierównowagowych warunkach krzepnięcia, ciekły metal

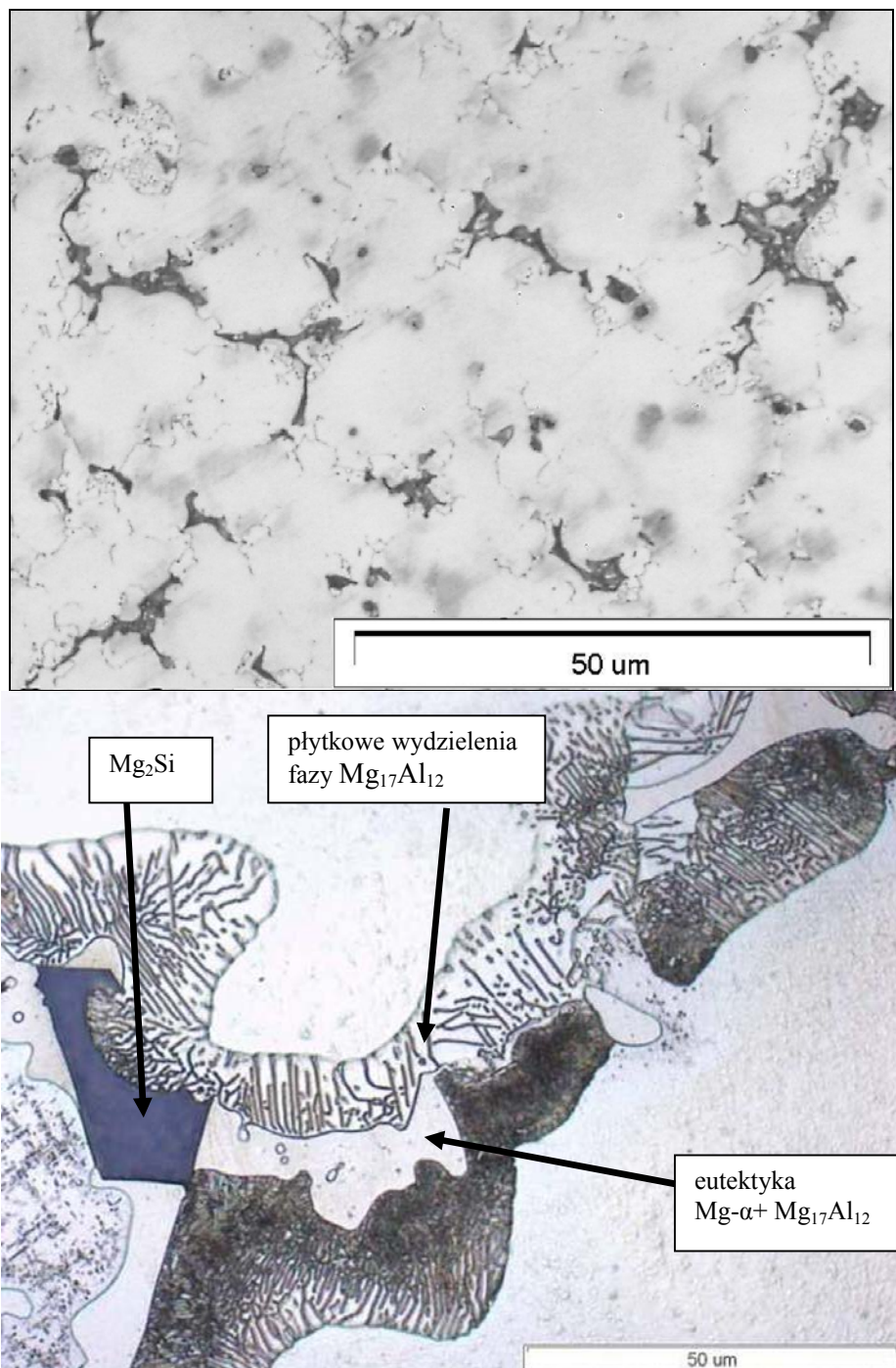
wzbogaca się w aluminium. Tworzy się eutektyka (która powinna występować dopiero przy zawartości Al przekraczającej 12,7%) złożona z dwóch faz: α -Mg oraz fazy międzymetalicznej β -Mg₁₇Al₁₂, o temperaturze topnienia 462°C [10,17].

Eutektyka w stopie AZ91 może występować w postaci roztworu stałego α -Mg na osnowie pierwotnych kryształów fazy β . Oprócz eutektyki w stopie AZ91 występują przesycone obszary roztworu stałego α -Mg z drobnymi, płytkowymi wydzieleniami fazy Mg₁₇Al₁₂ (rys. 5), które tworzą się na skutek zmniejszającej się wraz ze spadkiem temperatury rozpuszczalności Al w α -Mg [1,10, 11].



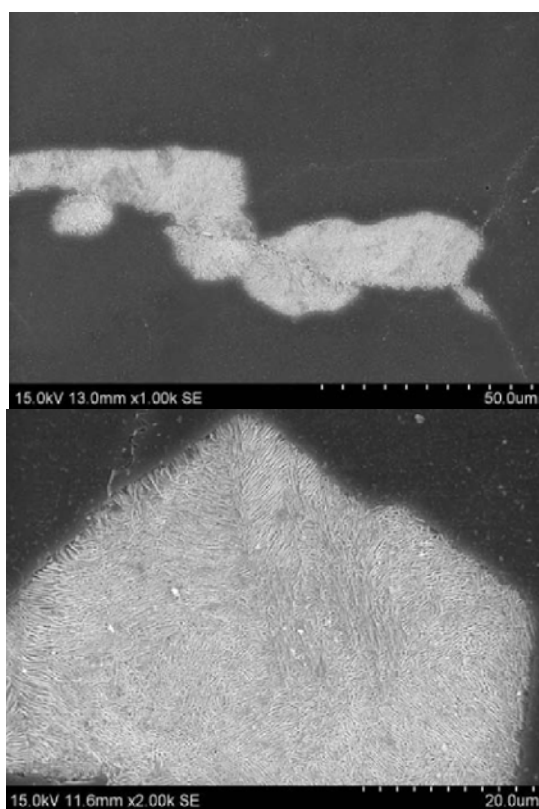
Rys. 4. Układ równowagi fazowej Mg-Al [6]

Oprócz wyżej wymienionych faz, w stopie AZ91 możliwe jest wydzielenie się fazy Mn₅Al₈, Al₄Mn lub Mg₂Si jednak przez swój niewielki udział objętościowy, fazy te wywierają niewielki wpływ na właściwości stopu [14, 15]. Strukturę stopu AZ91 w stanie lanim przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Mikrostruktura stopu AZ91 w stanie lanym [14]

Obróbka cieplna stopu AZ91 składa się z przesycań w temperaturze 400÷420°C przez 16÷24h oraz starzenia w temperaturze 180÷210°C przez 8÷16h [5]. Po przesycańiu struktura stopu składa się z przesyconego aluminium roztworu stałego α -Mg oraz niejednokrotnie z małej ilości nierozpuszczonej, masywnej fazy $Mg_{17}Al_{12}$. Podczas procesu starzenia stopu AZ91 z przesyconego roztworu stałego wydzielają się drobne cząstki fazy $Mg_{17}Al_{12}$. Warto zauważyć, że proces ten zachodzi bez powstawania stref GP oraz faz metastabilnych [13]. Mechanizm wydzielania fazy $Mg_{17}Al_{12}$ może mieć charakter wydzielania ciągłego lub nieciągłego. Ciągłe wydzielanie zachodzi wewnątrz ziarn, skutkując wzrostem płytkowych wydzieli. Proces nieciągły zachodzi na granicach ziarn, skutkując powstaniem drobnych, komórkowych cząstek fazy $Mg_{17}Al_{12}$ [13,27]. Obróbka cieplna stopu AZ91 nie wpływa na zmiany morfologii oraz ilości wydzieli fazy Mg_2Si oraz Al_xMn_y . Wraz ze zwiększeniem się temperatury i czasu starzenia oraz zawartości Al w obszarach przesyconych, powierzchnia wydzielania się płytek fazy $Mg_{17}Al_{12}$ oraz odległości między poszczególnymi płytkami, zwiększają się [3,18,19]. Strukturę stopu AZ91 po obróbce cieplnej przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Obszary ciągłego wydzielania fazy $Mg_{17}Al_{12}$ po obróbce cieplnej stopu AZ91 [27]

Stop AZ91 jest najczęściej stosowany w przemyśle samochodowym, głównie na elementy wnętrza oraz elementy skrzyni biegów i układu kierowniczego. Ponadto stop ten stosowany jest w przemyśle lotniczym na elementy, które nie są narażone na działanie wysokiej temperatury (do 120°C).

3. Stop WE43

Niska wytrzymałość na rozciąganie w podwyższonej temperaturze stopów magnezu z dodatkiem aluminium, cynku oraz manganu doprowadziły do rozwoju stopów z dodatkiem pierwiastków ziem rzadkich. Jeden z najnowocześniejszych stopów tego typu, stop WE43 dzięki dobrej odporności na pełzanie w temperaturze do 300°C, znalazł zastosowanie w budowie osłon silników, obudowach skrzyń biegów oraz głowic wirników w śmigłowcach [25].

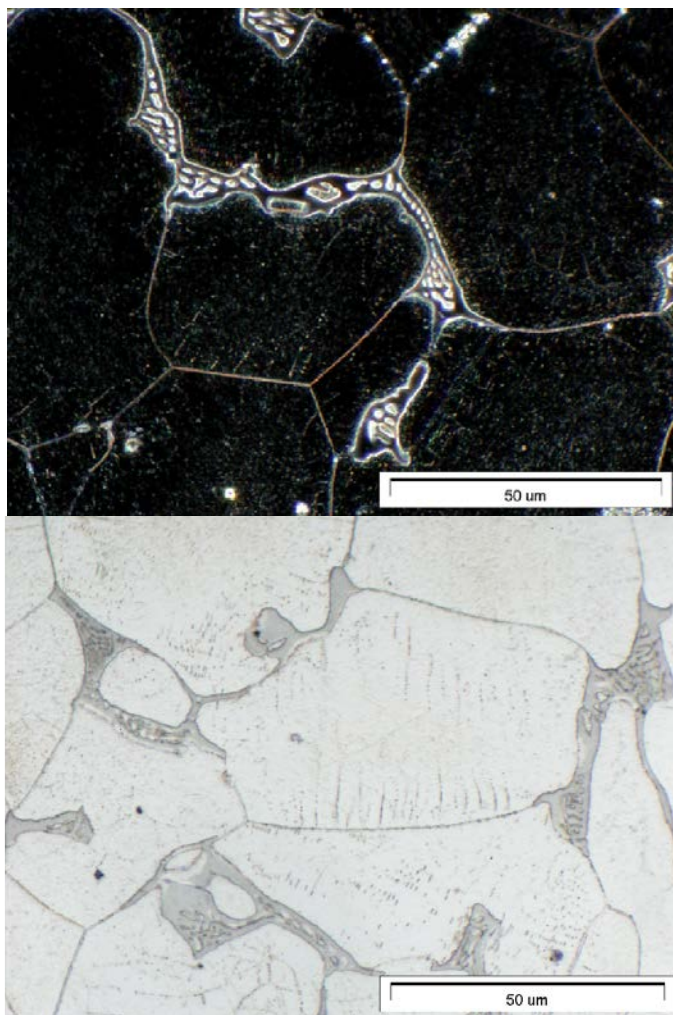
Stop WE 43 jest przedstawicielem grupy stopów Mg-Y-Nd-Zr, których podstawowymi pierwiastkami stopowymi są itr oraz pierwiastki ziem rzadkich, w tym głównie neodym [3]. Itr charakteryzuje się względnie wysoką rozpuszczalnością w Mg w stanie stałym. Graniczna rozpuszczalność tego pierwiastka wynosi ok. 12,4 % w temperaturze 560°C i zmniejsza się wraz z obniżaniem temperatury. Taka sytuacja pozwala stosować utwardzanie wydzieleniowe, w wyniku którego powstają koherentne, metastabilne wydzielenia faz międzymetalicznych. Ponadto, atomy itru zajmują miejsca w pozycjach różnowęzłowych w roztworze stałym, powodując umocnienie roztworowe magnezu [1]. Stopy magnezu zawierające około 6% itru w stanie przesyconym wykazują praktycznie dwa razy wyższą granicę plastyczności i około 40% wzrost twardości w porównaniu do stopów o zawartości 2% Y. Tak silne umocnienie roztworowe jest skutkiem różnic średnic atomowych, gdzie itr (0,18 nm) ma średnicę większą niż magnez (0,16 nm) [1]. Cyrkon jest doskonałym modyfikatorem stopów magnezu z pierwiastkami ziem rzadkich ze względu na podobną komórkę krystaliczną. Dodatek cyrkonu do stopów z systemu Mg-RE powoduje zatem bardzo silne rozdrobnienie ziarna w stanie lanym. Ponadto Zr nie tworzy nowych faz z magnezem oraz pierwiastkami ziem rzadkich. Skład chemiczny stopu WE43 podano w tabeli 2.

Tabela 2. Skład chemiczny stopu WE43 [3]

Skład chemiczny [%]							
Mg	Y	RE	Zr	Mn max	Cu max	Ni max	Zn max
Reszta	3,7÷4,3	2,4÷4,4	min. 0,4	0,15	0,03	0,005	0,2

Mikrostruktura stopu WE43 po odlewaniu składa się z osnowy α -Mg oraz z wydzieleni faz międzymetalicznych [3,25]. Podczas krzepnięcia stopu, na granicach ziaren roztworu stałego α -Mg tworzy się eutektyka składająca się

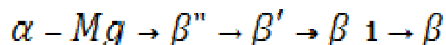
z przesyconego roztworu stałego oraz wydzielenia faz międzymetalicznych o strukturze regularnej ściennie centrowanej o parametrze sieci $a=0,2223\text{nm}$ oraz prawdopodobnym wzorze stechiometrycznym $\text{Mg}_{14}\text{Nd}_2\text{Y}$ [26]. Ponadto, w strukturze występują fazy podwójne tj. $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ oraz Mg_{24}Y_5 . Oprócz wyżej wymienionych faz, w stopie WE43 mogą występować również fazy Mg_2Y oraz MgY [3,25]. Struktura stopu WE43 w stanie lanym przedstawiona została na rysunku 7.



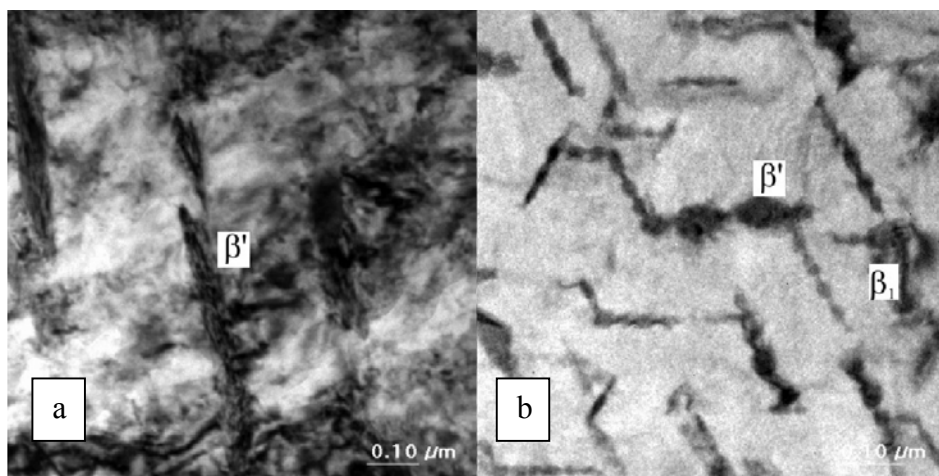
Rys. 7. Mikrostruktura stopu WE43 w stanie lanym

Maksymalną wytrzymałość stopu WE43 otrzymywana jest po obróbce cieplnej, składającej się z przesykania w temperaturze 525°C przez 8 godzin oraz starzenia w temperaturze 250°C przez 16 godzin [25]. Podczas starzenia

stopu WE43, przesycony roztwór stały magnezu ulega rozpadowi, co prowadzi do tworzenia się metastabilnych faz β' , β'' , β_1 oraz równowagowej fazy β według następującej sekwencji:



W czasie starzenia w temperaturze 150÷200°C w pierwszym etapie rozpadu przesyconego roztworu α -Mg tworzy się faza β'' o strukturze heksagonalnej, której wydzielenia mają kształt płytek. Jest ona koherentna z roztworem stałym α -Mg i charakteryzuje się wzorem stechiometrycznym $Mg_3(Y_{0,95}Nd_{0,15})$. Faza β' powstaje w czasie starzenia w temperaturach 200÷250°C, posiada strukturę rombowa przestrzennie centrowaną i jest półkoherentna z osnową α -Mg. Według danych literaturowych skład tej fazy nie jest do końca znany, ale identyfikowana jest jako $Mg_{12}NdY$ lub $Mg_{24}Y_2Nd_3$ [3,25]. Długotrwałe starzenie stopu WE43 w temperaturze 250°C skutkuje rozrostem i zmianą kształtu wydzieleni fazy β' ze sferoidalnego na płytkowy oraz rozpoczęciem przemiany $\beta' \rightarrow \beta_1$. Faza β_1 zarodkuje heterogenicznie na granicach wydzieleni fazy β' . Faza pośrednia β_1 posiada strukturę regularną ściennie centrowaną ($a=0,74nm$), jej wydzielenia mają morfologię płytkową i jest izomorficzna z fazami o wzorze ogólnym Mg_3RE ($RE= Nd, Ce, La, Gd$). Procesy wydzieleniowe podczas starzenia kończą się na tworzeniu się stabilnej fazy β . Faza ta tworzy się podczas długotrwałego starzenia w temperaturze 250°C lub wyższej i w stopie WE43 ma wzór $Mg_{14}Nd_2Y$ [3,25]. Faza ta charakteryzuje się strukturą regularną, ściennie centrowaną o parametrze sieci $a=2,23nm$. Strukturę stopów z grupy WE po obróbce cieplnej przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Mikrostruktura stopów z grupy WE po obróbce cieplnej; a) wydzielenia fazy β' po 16h starzenia w 250°C; b) wydzielenia faz β' i β_1 po 96h starzenia w 250°C [28]

4. Elektron 21

Znaczenie stopów magnezu o podwyższonej wytrzymałości i dobrej odporności na pełzanie wciąż rośnie, zwłaszcza w przemyśle samochodowym i lotniczym. Najlepszą wytrzymałość na wysokie temperatury posiadają stopy z dodatkiem itru i pierwiastków ziem rzadkich (RE), jednak ze względu na wysoki koszt tych stopów oraz duże trudności w odlewaniu, poszukuje się alternatywnego rozwiązania, które zapewni spełnienie wysokich wymagań eksploatacyjnych przy niższych kosztach wytwarzania [20]. Jeden z najnowocześniejszych stopów magnezu, Elektron 21, zawierający neodym, cynk, cyrkon oraz gadolin zamiast drogiego itru, zdaje się spełniać te wymogi i być zamiennikiem stopów z grupy WE. Stop ten jest obrabialny cieplnie i może być eksploatowany w temperaturach do 250°C. Przez zastąpienie w nim itru gadolinem zmniejszyła się cena stopu, przy zachowaniu wysokiej wytrzymałości i odporności na pełzanie [21].

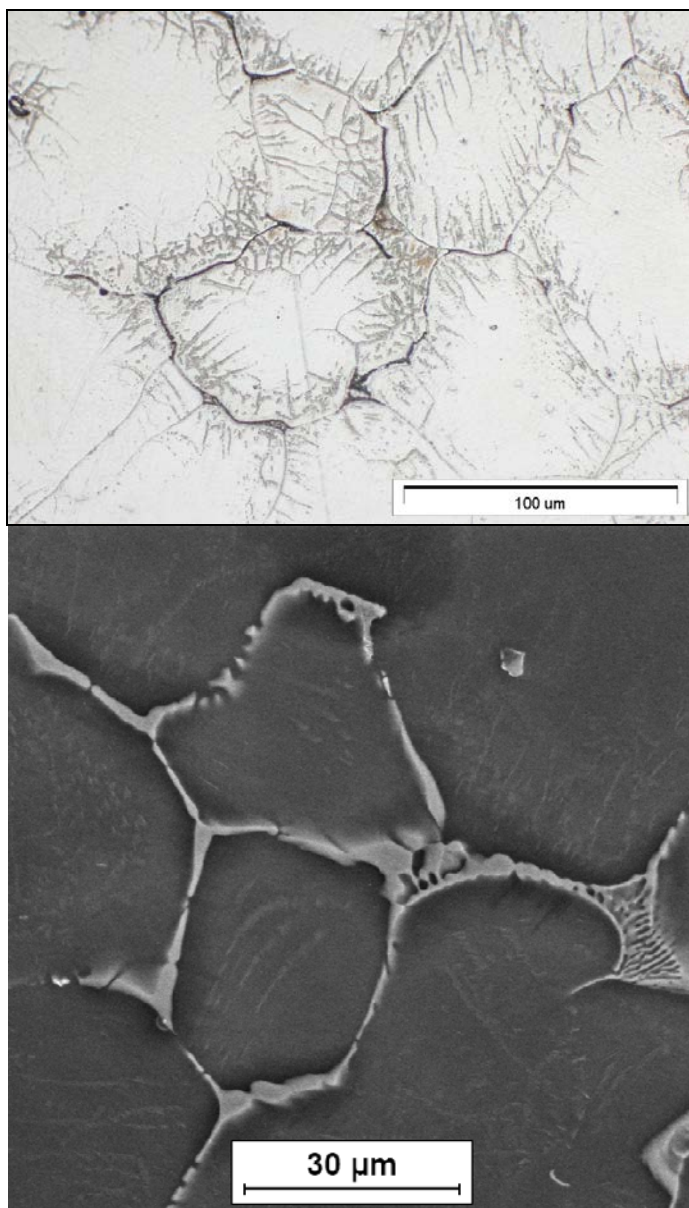
Pierwiastki ziem rzadkich mają korzystny wpływ na stabilność termiczną stopu, podwyższają dwukrotnie odporność na pełzanie oraz powodują wzrost właściwości mechanicznych stopu w temperaturze otoczenia. Dodatek neodymu w połączeniu z gadolinem ma pozytywny wpływ na wytrzymałość na rozciąganie stopów Mg w podwyższonej temperaturze. Ponadto zmniejsza skłonność do tworzenia się porowatości skurczowej oraz podatność na pękanie podczas spawania. Co więcej, dodatek neodymu i gadolinu polepsza lejność stopu. Neodym zmniejsza rozpuszczalność gadolinu w roztworze stałym przesuwając linię granicznej rozpuszczalności do niższych zawartości Gd. Umożliwia to utwardzenie wydzieleniowe przy mniejszych ilościach gadolinu w stopie. W czasie obróbki cieplnej w stopie tworzą się bogate w Gd wydzielenia wewnątrz ziaren roztworu stałego, które dodatnio wpływają na własności mechaniczne stopu. Dodatek cyrkonu który nie tworzy żadnych faz z magnezem oraz innymi dodatkami stopowymi, przyczynia się do uzyskania struktury drobnoziarnistej, poprawia własności mechaniczne w temperaturze otoczenia, lejność oraz odporność na korozję [20,22]. Lejność stopu Elektron 21 zwiększa się liniowo wraz ze wzrostem temperatury odlewania [23]. Stopy Mg-Nd-Gd-Zr mają najlepszą wytrzymałość na rozciąganie przy zawartości Nd i Gd ok. 3,5 % [3]. Skład chemiczny stopu Elektron 21 przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Skład chemiczny stopu Elektron 21 [20]

Skład chemiczny [%]								
Gd	Nd	Zr	Zn	Mn	Fe	Ag	TRE	Mg
1,2	2,7	0,49	0,4	0,001	0,003	<0,01	4,2	reszta

Stop Elektron 21 charakteryzuje się strukturą roztworu stałego α -Mg z eutektyką α -Mg + Mg₃(Nd, Gd) wydzielającą się na granicach ziaren roztworu stałego, oraz drobnymi, regularnymi wydzieleniami, prawdopodobnie fazy typu

MgGd₃. Faza Mg₃(Nd, Gd) jest modyfikacją fazy Mg₃Nd z neodymem zastąpionym przez gadolin w pozycjach węzłowych bez zmian struktury krystalicznej, ze względu na małe różnice promieni atomowych obu pierwiastków ($R_{Gd}=180,2\text{pm}$, $R_{Nd}=182,1\text{pm}$) [3,23,24]. Struktura stopu Elektron 21 w stanie lanim przedstawiona została na rysunku 9.



Rys. 9. Mikrostruktura stopu Elektron 21

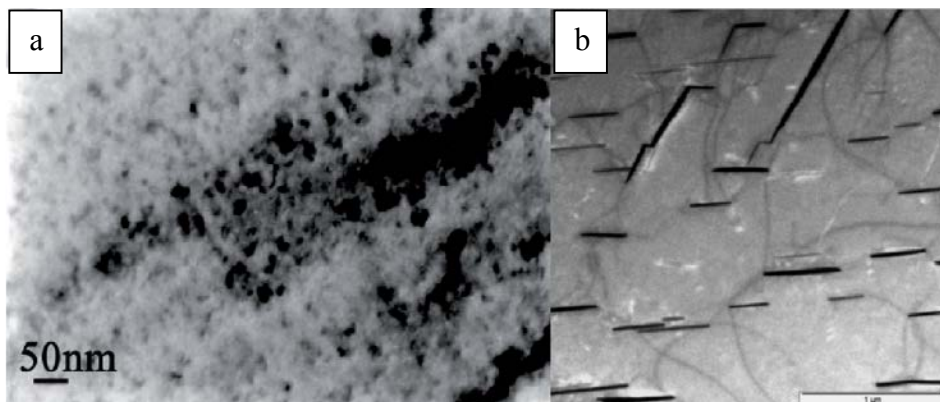
Obróbka cieplna stopu Elektron21 składa się z przesycaenia w temperaturze 520°C przez 8h oraz starzenia w 200°C przez 16h. W mikrostrukturze stopu po starzeniu w temperaturze 200°C przez 4 godziny, pojawiają się płytki fazy β'' , które są w pełni koherentne z osnową. Faza β'' krystalizuje w sieci $D0_{19}$ o parametrach sieci $a=0,64\text{nm}$ i $c=0,52\text{nm}$ i jest izomorficzna z fazą Mg_3X (RE). Przy ciągłym starzeniu przez 16 godzin w temperaturze 200°C, mikrostruktura oprócz wydzieleni fazy β'' , zawiera także kuliste wydzielenia metastabilnej fazy β' , która jest częściowo koherentna z osnową. Faza β' w stopie Elektron 21 ma strukturę rombowa o parametrach $a=0,64\text{ nm}$, $b=2,22\text{nm}$, $c=0,52\text{nm}$ [3,20,23].

W stopie Elektron 21 wydłużenie czasu starzenia do 48h lub zwiększenie temperatury starzenia skutkuje rozrostem wydzieleni fazy β' oraz wydłużonych płytkowych wydzieleni równowagowej fazy β , zarodkującej heterogenicznie na wydzieleniach fazy β' . Faza β jest niekoherentna z osnową $\alpha\text{-Mg}$, jej wzór stechiometryczny to Mg_3Nd . Posiada strukturę regularną, ściennie centrowaną o parametrze sieci $a=0,74\text{nm}$ [3,23].

Starzenie w temperaturze 300°C/1000h powoduje wydzielenie się cząstek fazy $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ na granicach roztworu stałego $\alpha\text{-Mg}$, obok wydzieleni fazy β [3,23].

Najwyższą twardość stopu Elektron 21 $\approx 87\text{ HV}$, można osiągnąć po starzeniu stopu w temperaturze 200°C przez 16 godzin. Za najwyższą twardość odpowiadają fazy β i β' . Strukturę stopu Elektron 21 po obróbce cieplnej przedstawiono na rysunku 10.

Stop Elektron 21 znalazł szerokie zastosowanie w przemyśle lotniczym, wojskowym oraz samochodowym [20].



Rys. 10. Struktura stopu Elektron 21 po obróbce cieplnej; a) wydzielenia fazy β' ; b) wydzielenia stabilnej fazy β po starzeniu w temperaturze 350°C przez 100h [29,30]

5. Podsumowanie

Stopy magnezu znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym oraz lotniczym. Elementy wykonywane ze stopów magnezu to najczęściej lekko lub średnio obciążone części, które nie muszą pracować w wysokich temperaturach. Pierwsze opracowane stopy magnezu – z dodatkiem aluminium i cynku charakteryzują się wysoką wytrzymałością, ich wadą jest jednak bardzo niska maksymalna temperatura pracy (około 120°C). Cecha ta znacznie utrudniła szerokie zastosowanie stopów typu AZ na między innymi elementy silnika. Niskie właściwości wysokotemperaturowe stopów typu AZ spowodowane są obecnością w strukturze stopu fazy $Mg_{17}Al_{12}$ o niskiej temperaturze topnienia. Działanie podwyższonej temperatury szybko powoduje zmiany morfologiczne oraz koagulację faz, zwłaszcza tych o morfologii płytkowej.

Problem ten rozwiązano początkowo poprzez wprowadzenie do stopów pierwiastków ziem rzadkich. Zaowocowało to powstaniem zdecydowanie bardziej stabilnych temperaturowo faz typu Al-RE, podwyższających maksymalną temperaturę pracy elementów. Dalsza ewolucja stopów magnezu doprowadziła do całkowitego zastąpienia aluminium pierwiastkami ziem rzadkich. Pozwoliło to całkowicie wyeliminować niebezpieczeństwo tworzenia się fazy $Mg_{17}Al_{12}$. Jedynymi fazami obserwowanymi w stopach z grupy Mg-RE-Zr są fazy typu Mg-RE o wysokiej temperaturze topnienia. Stopy te charakteryzują się również podwyższoną wytrzymałością w temperaturze otoczenia. Pozwoliło to na szersze zastosowanie stopów magnezu, między innymi na elementy silników czy skrzyni biegów samolotowych oraz samochodowych, elementy ракет w przemyśle zbrojeniowym.

Aktualnie rozwój stopów magnezu ukierunkowany jest na dalsze podwyższenie wytrzymałości w temperaturze otoczenia oraz podwyższonej. Wiele prac prowadzonych jest nad wytworzeniem kompozytów na osnowie magnezu. Wysiłek badaczy kierowany jest również na opracowanie metod przeróbki plastycznej stopów magnezu, zarówno w temperaturze podwyższonej jak i pokojowej.

Literatura

1. Adamiec J.: Spawalność odlewniczych stopów magnezu. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2010.
2. Dobrzański L. A.: Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2002, s. 773-778.
3. Szkliniarza W.: Nowoczesne materiały metaliczne – teraźniejszość i przyszłość. Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej, Katowice 2009, s. 61-102.
4. ASM Speciality Handbook.: Magnesium and magnesium alloys. ASM International, 1999.

5. Magnesium Elektron UK, Elektron AZ91E, Datasheet: 456.
6. ASM Handbook, vol. 3: Alloy Phase Diagrams. ASM International, s. 81.
7. J. Hirsch, T. Al.-Samman: Superior light metals by texture engineering: Optimized aluminium and magnesium alloys for Automotive applications. Acta Materialia 61 (2013) s. 818-843.
8. Oczóś K. E., Kawalec A., Kształtowanie metali lekkich, Wyd. PWN, Warszawa 2012.
9. Buldum B.B., Sik A., Ozkul I.: Investigation of magnesium alloys machinability. International Journal of Electronics; Mechanical and Mechatronics Engineering, Vol. 2 Num.3, s. 261-268.
10. Roskosz S., Dybowski B., Jarosz R.: Influence of Mould Cooling Rate on the Microstructure of AZ91 Magnesium Alloy Castings. Solid State Phenomena, Vol.191, s. 115-122.
11. Dahle A. K., Lee Y. C., Nave M. D., Schaffer P. L., John St. D. H.: Development of the ascast microstructure in magnesium - aluminium alloys. Journal of Light Metals, 1, 2001, s. 61-72.
12. Luo. A.: Recent magnesium alloy development for automotive powertrain applications. Materials Science Forum, 419-411, 2003, 57-65.
13. Braszczyńska-Malik K.N., Precipitates of γ -Mg₁₇Al₁₂ Phase in AZ91 Alloy, Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties. F. Czerwiński (Ed.), InTech, Croatia, 2011,95-112.
14. Kielbus A., Adamiec J., Cwajna J., Paško J., The influence of heat treatment on the microstructure of GA8 magnesium alloy, Journal of Achievments in Materials and Manufacturing Engineering, 20 (2007)131-134.
15. Roskosz S., Adamiec J., Błoniczki M.: Influence of delivery state quality on microstructure and mechanical properties of as cast AZ91 Mg alloy, Archives of Foundry Engineering, Vol. 7, 1/2007, 2007, s. 143-146.
16. Dobrzański L.A., Tański T., Cizek L., Domagała J.: Mikrostruktura odlewniczych stopów magnezu Mg-Al. Archiwum Odlewnictwa rok 2006, Rocznik 6, Nr 21(1/2), s.133-140.
17. Braszczyńska-Malik K. N., Cibis R., Braszczyński J.: Mikrostruktura odlewów ze stopu AZ91 otrzymanych z zastosowaniem gorąco komorowych maszyn ciśnieniowych. Archiwum Odlewnictwa, Rok 2004, Rocznik 4, Nr 11, s. 72-77.
18. Bradai D., Kadi-hanifi M., Zięba P., Kuschke W.M., Gust W.: The kinetics of the discontinuous precipitation and dissolution in Mg-rich Al alloys. Journal of Materials Science 34, 1999, s. 5531-5536.
19. Orman M., Ormanowa Z.: Technologia magnezu i jego stopów. Wyd. Śląsk, Katowice 1965.
20. Kielbus A.: Odlewniczy stop magnezu Elektron 21- struktura i właściwości w stanie lanym. Archiwum odlewnictwa, vol. 18, 2006, s. 173-178.
21. Materiały informacyjne firmy Magnesium Elektron – www. magnesium-elektron.com
22. Lyon P., Syed I., Wilks T.: The effects of hest treatment and alloying elements on the properties of Elektron 21 alloy. Magnesium Technology 2005.
23. Kielbus A.: Microstructure and properties of Elektron 21 Magnesium Alloy, Magnesium Alloys -Design, Processing and Properties, Frank Czerwinski (Ed.), 2011.

24. <http://www.ewamalecka.republika.pl/elements/nd.htm>
25. Rzychoń T., Kielbus A.: Microstructure of WE43 casting magnesium Alloy. Journal of Achievements In Materials and Manufacturing Engineering. Vol. 21, 2007, s. 31-34.
26. Kielbus A., Rzychoń T.: The intermetallic phases In sand casting magnesium alloys for elevated temperature. Materials Science Forum Vol. 690, 2011 s. 214-217.
27. Kielbus A., Adamiec J., Cwajna J., Paško J.: The influence of age hardening on the microstructure of GA8 magnesium alloy, Archives of Materials Science and Engineering, 28 (2007) 533-540.
28. Kielbus A.: The influence of ageing on structure and mechanical properties of WE54 alloy, Journal of Achievements In Materials and Manufacturing Engineering, 23 (2007) 27-30.
29. Kielbus A.: Microstructure and mechanical properties of Elektron 21 alloy after heat treatment, Journal of Achievements In Materials and Manufacturing Engineering, 20 (2007) 127-130.
30. Kielbus A.: TEM investigations of Elektron 21 magnesium alloy after long-term annealing, EMC 2008, 14th European Microscopy Congress, Aachen, Germany 2008, 439-440.

Struktura odlewniczych stopów magnezu

Streszczenie

Stopy magnezu znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym oraz lotniczym. Spowodowane jest to przede wszystkim bardzo niskiej gęstości (około $1,8\text{g/cm}^3$) a przy tym, akceptowalnym właściwościami mechanicznymi. Stopy magnezu charakteryzują się wytrzymałością i sztywnością właściwą porównywalną ze stopami aluminium, niektórymi gatunkami stali lub nawet stopami tytanu. Największym problemem w dalszym rozwoju stopów magnezu jest ich niska dopuszczalna temperatura pracy. Najpopularniejsze obecnie stopy magnezu z aluminium i cynkiem (grupa AZ), mogą pracować do temperatury około 120°C , głównie ze względu na obecność niskotopliwej eutektyki $\alpha\text{-Mg}+\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Rozwój stopów magnezu został więc w największym stopniu ukierunkowany na podwyższenie ich stabilności temperaturowej. Efekt ten uzyskano poprzez dodanie do stopów typu AZ pierwiastków ziem rzadkich. Zaowocowało to w powstaniu faz typu Al-RE, o wyższej temperaturze topnienia niż faza $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Naturalną konsekwencją tych zmian było całkowite zastąpienie aluminium pierwiastkami ziem rzadkich. Tak opracowano pierwsze stopy Mg-RE, modyfikowane cyrkonem. W strukturze tych stopów, oprócz roztworu stałego $\alpha\text{-Mg}$, występują jedynie fazy typu Mg-RE, dzięki czemu materiał ten może pracować nawet do $250\text{-}300^\circ\text{C}$. Pozwoliło to na zastosowanie stopów magnezu na elementy pracujące w nieco wyższej temperaturze niż dotychczas. Wykonuje się z nich już elementy takie jak obudowy silników w przemyśle lotniczym, obudowy skrzyni biegów w przemyśle motoryzacyjnym lub nawet całe bloki silników samochodowych. Poniższa praca przedstawia strukturę odlewniczych stopów magnezu z grupy AZ, WE oraz stopu Elektron21 (Mg-Nd-Gd-Zr-Zn). W pracy przedstawiono zarówno struktury materiałów w stanie lanym jak i po standardowej obróbce cieplnej – przesycaniu i starzeniu.

Microstructure of magnesium casting alloys

Abstract

Magnesium alloys have found wide application in automotive and aerospace industries. This is caused by their low density (about $1,8\text{g/cm}^3$) and acceptable mechanical properties. Magnesium alloys are characterized by specific strength and stiffness comparable to these, exhibited by aluminium alloys, some kinds of steel and even titanium alloys. The main problem of further development of magnesium alloys is their low maximum working temperature. The most popular magnesium alloys with aluminium and zinc additions (AZ group), may operate at max. 120°C , mainly because of presence of the low-melting $\alpha\text{-Mg}+\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ eutectic mixture in the structure. Development of the magnesium alloys has been, therefore, focused on increasing their thermal stability. It has been achieved by the addition of RE elements to the AZ-type alloys. This led to formation of Al-RE phases, characterized by higher melting point than $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase. Natural consequence of these changes, was complete replacement of aluminium with RE elements. First Mg-RE alloys, modified with zirconium have been developed. The microstructure of these alloys consists only of $\alpha\text{-Mg}$ solid solution and Mg-RE phases. These alloys may be operated even at $250\text{-}300^\circ\text{C}$. It led to application of the magnesium alloys on elements such as: engine housings in aerospace industry, gearbox housings in automotive industry and even whole engine blocks. Following work presents microstructure of the magnesium casting alloys from the AZ and WE groups, as well as Elektron 21 alloy (Mg-Nd-Gd-Zr-Zn). There have been presented both as-cast microstructures and microstructures after standard heat treatment (solutioning and ageing).

Indeks autorów

Bożek Piotr	27
Dybowski Bartłomiej	109
Gleń Justyna	41
Kielbus Andrzej	109
Klimaszewska Klaudia	94
Koliński Łukasz	6
Kosińska Tatiana	109
Lenart Iwona	53
Łukasik Daniel	81
Marculewicz Marcin	6
Markiewicz Karolina H.	15
Moraczyński Oskar	94
Osińska-Jaroszuk Monika	68
Osuch Karolina	15
Pałka Krzysztof	41
Półtorak Katarzyna	15
Swatek Anita	68
Szala Mirosław	27, 53, 81, 94
Walczak Mariusz	27, 81
Wilczewska Agnieszka Z.	6, 15
Zdrowska Kamila	94