



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



INSTYTUT METALURGII  
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
im. Aleksandra Krupkowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



# SYMPOZJUM NAUKOWE INŻYNIERIA MATERIAŁOWA DLA PRZEMYSŁU



**KRYNICA - ZDRÓJ**

**11 - 13 KWIECZNIA 2013**

**Projekt Nr POKL.04.01.01-00-004/10 współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego**

## **Komitet Organizacyjny**

Prof. dr hab. inż. Paweł Zięba – Dyrektor IMIM PAN

Dr hab. inż. Marek Faryna, prof. PAN – Kierownik Studium Doktoranckiego

Dr Andrzej Piątkowski - Kierownik ZLB IMIM PAN

Mgr Agnieszka Bigos

Mgr Artur Michałek

Mgr Daniel Szymonik

© Copyright 2013 by Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej  
Polskiej Akademii Nauk w Krakowie

Wszelkie prawa zastrzeżone.

Adres:

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego

Polskiej Akademii Nauk w Krakowie

Ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

[www.imim.pl](http://www.imim.pl)

[www.imim-phd.edu.pl](http://www.imim-phd.edu.pl)

e-mail: [office@imim.pl](mailto:office@imim.pl)

Tel. +48 12 637 42 00

Organizacja sympozjum:

Krakowska Grupa Innowacyjna FoxKraK

[www.foxkraK.pl](http://www.foxkraK.pl)

ISBN 978-83-60768-07-5

Druk: COPY-MARK, ul. Piłsudskiego 28, 31-111 Kraków

**Spis treści**

Kilka słów o projekcie.....	3
Cel symposium.....	5
Program symposium.....	6
Grażyna Kulesza - <i>Chemiczna teksturyzacja powierzchni krzemu krystalicznego do zastosowań w fotowoltaice</i> .....	8
Zbigniew Starowicz - <i>Badanie nanostruktur plazmowych do zastosowań w fotowoltaice</i> .....	11
Marcela Trybuła - <i>Termodynamika i właściwości fizyczne stopów. Zastosowanie w przemyśle</i> .....	13
Honorata Kazimierczak - <i>Elektrochemiczne osadzanie antykorozyjnych powłok stopowych na bazie cynku i cyny z kąpielii cytrynianowych</i> .....	16
Katarzyna Kubok - <i>Biodegradowalne stopy magnezu w zastosowaniach medycznych</i> .....	19
Aldona Mzyk - <i>Wielowarstwowe biomimetyczne powłoki polielektrolitowe w modyfikacji powierzchni urządzeń wspomagających pracę układu sercowo-naczyniowego</i> .....	22
Marta Gajewska - <i>Nanokompozyty na osnowie ze stopu aluminium zbrojone cząstkami ALN</i> .....	25
Katarzyna Stan - <i>Kwazikrystaliczne stopy Al-Mn-Fe otrzymywane za pomocą metody szybkiej krystalizacji – struktura i własności</i> .....	28
Paweł Czaja - <i>Ferromagnetyczne stopy z pamięcią kształtu do zastosowań w innowacyjnych „zielonych” technologiach chłodzenia</i> .....	31
Jagoda Poplewska - <i>Wpływ cyrkonu i skandu na zmiany mikrostruktury i tektury w silnie odkształconych stopach aluminium</i> .....	34
Piotr Drzymala - <i>Poprawa właściwości konstrukcyjnych stopów magnezu – znaczenie mikrostruktury</i> .....	37

## Symposium „Inżynieria materiałowa dla przemysłu”

---

Jakub Kawałko - <i>Komercyjnie czysty tytan umacniany w złożonym procesie odkształcenia do zastosowań w produkcji implantów dentystycznych</i> .....	40
Krzysztof Głowiński - <i>Narzędzia do geometrycznej charakteryzacji granic ziaren</i> .....	43
Piotr Bobrowski - <i>Zastosowanie skaningowej mikroskopii elektronowej oraz wiązki jonowej do badań mikrostruktury materiałów ceramicznych</i> .....	46

**Kilka słów o projekcie „Interdyscyplinarne studia doktoranckie z zakresu inżynierii materiałowej z wykładowym językiem angielskim”  
Projekt Nr POKL.04.01.01.00-004/10**

U progu drugiej dekady XXI wieku nauka polska stanęła w obliczu konieczności stworzenia mechanizmów, które pozwolą zatrzymać emigrację z kraju najzdolniejszych i najbardziej obiecujących młodych naukowców. Implikuje to konieczność dążenia do stałego podnoszenia jakości szkolnictwa wyższego i prowadzonych badań naukowych, które stanowią bezpośrednie zaplecze globalnej konkurencyjnej gospodarki opartej na wiedzy. Jedną z najbardziej dynamicznie rozwijających się współczesnych interdyscyplinarnych dziedzin nauki związanych z bezpośrednim wdrażaniem wyników badań w produkcji przemysłowej jest inżynieria materiałowa. Zajmuje się ona budową materiałów oraz metodami kształtowania i badań ich właściwości, wykorzystując osiągnięcia fizyki, chemii, elektroniki oraz innych nauk technicznych, a jej wyniki znajdują szerokie zastosowanie m.in. we współczesnej fotowoltaice, medycynie, przemyśle lotniczym, samochodowym etc. Inżynieria materiałowa jest znakomitym przykładem współdziałania nauk podstawowych i stosowanych w rozwiązywaniu potrzeb współczesnej cywilizacji.

Warunkiem sine qua non zwiększania konkurencyjności nauki polskiej, a zwłaszcza nauk technicznych (w tym także inżynierii materiałowej) jest doprowadzenie do sytuacji, w której polska kadra naukowa równolegle do prowadzonych badań opanuje naukowy język angielski. Według opublikowanego przez OECD w 2009 r. raportu „Globalizacja w szkolnictwie wyższym do roku 2030”, język angielski jest dzisiaj de facto „jedynym globalnym językiem nauki, badań naukowych i publikacji akademickich” (tom II, str. 32), zastępuje on dawną rolę łaciny i języków takich jak francuski czy niemiecki, a „na całym świecie kadra naukowa posiada formalne lub nieformalne bodźce do publikowania w czasopismach anglojęzycznych” (jw.), „To właśnie język angielski stoi w samym centrum globalnego systemu wiedzy” (jw.), „Wiedza stworzona oraz dyskutowana w języku angielskim korzysta z uprzywilejowanego statusu wobec jakiegokolwiek innej wiedzy” (jw.).

Wychodząc naprzeciw tym wyzwaniom, Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk w Krakowie (IMIM PAN) opracował w 2010 roku program rozwojowy ujęty w projekcie „Interdyscyplinarne studia doktoranckie z zakresu inżynierii materiałowej z wykładowym językiem angielskim”.

Głównym celem tego projektu jest uruchomienie i prowadzenie nowych, czteroletnich, interdyscyplinarnych, stacjonarnych studiów doktoranckich,

## **Symposium „Inżynieria materiałowa dla przemysłu”**

---

z dziedziny inżynierii materiałowej, z wykładowym językiem angielskim, z programem kształcenia odpowiadającym wyzwaniom współczesnej innowacyjnej gospodarki opartej na wiedzy.

Filozofia projektu opiera się na założeniu, że krajowe szkolnictwo wyższe w obszarze studiów doktoranckich nie jest magnesem dla studentów zagranicznych i dlatego musi wygenerować system zatrzymujący w kraju studentów polskich. Kadra ta, poprzez udział w anglojęzycznych studiach doktoranckich nabędzie swobodę korzystania z publikacji naukowych w języku angielskim, swobodę w prowadzeniu kontaktów i wymiany naukowej oraz swobodę publikowania swojego dorobku naukowego w języku angielskim, co w rezultacie przyczyni się do podniesienia konkurencyjności nauki polskiej i stworzenia zaplecza naukowego dla gospodarki opartej na wiedzy.

W trakcie realizacji projektu, Rada Europejska przyjęła nowy program strategiczny Unii Europejskiej „Strategia Europa 2020”, wprowadzony w miejsce tzw. Strategii Lizbońskiej. Realizacja interdyscyplinarnych studiów doktoranckich z zakresu inżynierii materiałowej z wykładowym językiem angielskim jest ściśle dostosowana także do tej nowej strategii, m.in. poprzez wdrożenie modułu dotyczącego komercjalizacji wyników badań naukowych.

Projekt Nr POKL.04.01.01-00-004/10 realizowany jest w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki w okresie 2010-2015. W latach akademickich 2010/11 oraz 2011/12 studia doktoranckie podjęło 14 doktorantów, którzy prowadzą badania naukowe z wykorzystaniem zaawansowanej infrastruktury badawczej IMIM PAN. Rozwój naukowy i potencjał doktorantów potwierdzają sukcesy, takie jak liczne publikacje w języku angielskim w czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej oraz nagrody i wyróżnienia na prestiżowych zagranicznych konferencjach i sympozjach.

***Prof. dr hab. inż. Paweł Zięba***

***Dyrektor IMIM PAN  
Kierownik Projektu  
Nr POKL.04.01.01-00-004/10***

**Cel symposium „Inżynieria materiałowa dla przemysłu”**

Celem symposium „Inżynieria materiałowa dla przemysłu” jest zaprezentowanie wyników badań uzyskanych w ramach prac doktorskich prowadzonych przez słuchaczy drugiego i trzeciego roku studium interdyscyplinarnych studiów doktoranckich z zakresu inżynierii materiałowej z wykładowym językiem angielskim Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie.

Celem symposium jest zapoznanie z tymi wynikami przedstawicieli przemysłu oraz przedyskutowanie możliwości zastosowania rezultatów badań w praktyce.

Studium doktoranckie prowadzone w ramach projektu Nr POKL.04.01.01-00-004/10 ma na celu m.in. umożliwienie słuchaczom zagranicznych wyjazdów konferencyjnych. Prezentowane w ramach symposium wyniki badań są w części także efektem tych działań naukowych.

***Prof. dr hab. inż. Paweł Zięba***

***Dyrektor IMIM PAN  
Kierownik Projektu  
Nr POKL.04.01.01-00-004/10***

**Program sympozjum**

- 09<sup>00</sup> - 09<sup>05</sup>    **Otwarcie i powitanie uczestników sympozjum**  
– Prof. dr hab. Inż. Paweł Zięba, Dyrektor IMIM PAN
- 09<sup>05</sup> - 09<sup>30</sup>    **mgr inż. Grażyna Kulesza** „*Chemiczna teksturyzacja powierzchni krzemu krystalicznego do zastosowań w fotowoltaice*”
- 09<sup>30</sup> - 09<sup>55</sup>    **mgr inż. Zbigniew Starowicz** „*Badanie nanostruktur plazmowych do zastosowań w fotowoltaice*”
- 09<sup>55</sup> - 10<sup>20</sup>    **mgr Marcela Trybuła** „*Termodynamika i właściwości fizyczne stopów. Zastosowanie w przemyśle*”
- 10<sup>20</sup> - 10<sup>45</sup>    **mgr inż. Honorata Kazmierczak** „*Elektrochemiczne osadzanie antykorozyjnych powłok stopowych na bazie cynku i cyny z kąpielii cytrynianowych*”
- 10<sup>45</sup> - 11<sup>15</sup>    Przerwa
- 11<sup>15</sup> - 11<sup>40</sup>    **mgr inż. Katarzyna Kubok** „*Biodegradowalne stopy magnezu w zastosowaniach medycznych*”
- 11<sup>40</sup> - 12<sup>05</sup>    **mgr Aldona Mzyk** „*Wielowarstwowe biomimetyczne powłoki polielektrolitowe w modyfikacji powierzchni urządzeń wspomagających pracę układu sercowo-naczyniowego*”
- 12<sup>05</sup> - 12<sup>30</sup>    **mgr inż. Marta Gajewska** „*Nanokompozyty na osnowie ze stopu aluminium zbrojone cząstkami ALN*”
- 12<sup>30</sup> - 12<sup>55</sup>    **mgr inż. Katarzyna Stan** „*Kwazikrystaliczne stopy Al-Mn-Fe otrzymywane za pomocą metody szybkiej krystalizacji – struktura i własności*”
- 13<sup>00</sup> - 13<sup>45</sup>    Lunch
- 14<sup>00</sup> - 14<sup>25</sup>    **mgr inż. Paweł Czaja** „*Ferromagnetyczne stopy z pamięcią kształtu do zastosowań w innowacyjnych „zielonych” technologiach chłodzenia*”



## Symposium „Inżynieria materiałowa dla przemysłu”

---

- 14<sup>25</sup> - 14<sup>50</sup> **mgr inż. Jagoda Poplewska** „*Wpływ cyrkonu i skandu na zmiany mikrostruktury i tektury w silnie odkształconych stopach aluminium*”
- 14<sup>50</sup> - 15<sup>15</sup> **mgr inż. Piotr Drzymala** „*Poprawa właściwości konstrukcyjnych stopów magnezu - znaczenie mikrostruktury*”
- 15<sup>15</sup> – 15<sup>45</sup> Przerwa
- 15<sup>45</sup> – 16<sup>10</sup> **mgr inż. Jakub Kawalko** „*Komercyjnie czysty tytan umacniany w złożonym procesie odkształcenia do zastosowań w produkcji implantów dentystycznych*”
- 16<sup>10</sup> – 16<sup>35</sup> **mgr Krzysztof Głowiński** „*Narzędzia do geometrycznej charakteryzacji granic ziaren*”
- 16<sup>35</sup> - 17<sup>00</sup> **mgr inż. Piotr Bobrowski** „*Zastosowanie skaningowej mikroskopii elektronowej oraz wiązki jonowej do badań mikrostruktury materiałów ceramicznych*”
- 17<sup>00</sup> - 17<sup>10</sup> Zakończenie  
– dr hab. inż. Marek Faryna, prof PAN, Kierownik Studium Doktoranckiego

## CHEMICZNA TEKSTURYZACJA POWIERZCHNI KRZEMU KRYSTALICZNEGO DO ZASTOSOWAŃ W FOTOWOLTAICE

Grażyna Kulesza, Piotr Panek, Paweł Zięba

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk  
ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

W dobie dzisiejszego, wciąż rosnącego, zapotrzebowania na energię elektryczną oraz na mocy protokołu z Kioto ratyfikowanego w 2005 roku przez 141 krajów, w tym także Polskę, rozwijanie odnawialnych źródeł energii staje się kluczowe zarówno dla naukowców jak i przedsiębiorców. Znaczenie prowadzenia badań w obszarze energii pochodzących ze źródeł odnawialnych wynika także z wydanej 23 kwietnia 2009 roku dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady nr 2009/28/WE w sprawie osiągnięcia 20% udziału energii ze źródeł odnawialnych w bilansie energii finalnej w 2020 roku.

Fotowoltaika (ang. PV - *Photovoltaics*), będąc gałęzią nauki, techniki oraz przemysłu, opiera się na wykorzystaniu zjawiska fotoelektrycznego, zachodzącym w półprzewodniku ze złączem p-n, polegającym na bezpośredniej konwersji energii słonecznej na energię elektryczną. Wydaje się więc być idealnym rozwiązaniem z uwagi na niewyczerpane źródło energii jakim jest Słońce. Dodatkowo niewątpliwymi atutami są brak zanieczyszczeń, hałasu a także części mechanicznych mogących ulec zniszczeniu oraz możliwość instalacji w dowolnym miejscu. Prąd elektryczny jest również wytwarzany nawet w pochmurne dni przy wykorzystaniu światła rozproszonego. Sprawność przetwarzania energii jest taka sama, niezależnie od skali produkcji.

Ilość docierającego do Ziemi promieniowania słonecznego oraz jego zasoby przewyższają potrzeby energetyczne całego świata. To darmowe źródło energii o olbrzymim, niewykorzystanym potencjale.

Krzemowe moduły słoneczne stanowią 75% mocy instalowanej na świecie w sektorze PV. Wynika to z dostępności materiału bazowego (28 % masy wszystkich pierwiastków w skorupie ziemskiej), ale i dobrze rozpoznanego i stosunkowo prostego procesu produkcji ogniw słonecznych. Moduły fotowoltaiczne na bazie krzemu są wciąż urządzeniami o najwyższej sprawności konwersji fotowoltaicznej dostępnymi w sprzedaży wolnorynkowej. Już dziś producenci oferują gwarancję efektywnego użytkowania modułu przez 25 lat przy maksymalnie 20 % utraty jego sprawności.

Odpowiadając na wiele nieprzychylnych opinii na temat strefy klimatycznej, w jakiej znajduje się Polska, wystarczy nadmienić, że średnie nasłonecznienie pozwala na uzyskanie mocy 980-1050 kWh/m<sup>2</sup> w ciągu roku. Moc ta jest wystarczająca dla racjonalnej produkcji prądu elektrycznego. Widoczne jest znaczne

ożywienie inwestorów w sektorze PV, w głównej mierze spowodowane planami wprowadzenia Ustawy o Odnawialnych Źródłach Energii, której projekt zakłada produkcję przynajmniej 15 % energii ze źródeł odnawialnych. Możliwa będzie odsprzedaż nadmiaru energii bez zakładania działalności gospodarczej po cenie 1,10 PLN za każdy 1 kW z gwarancją tej ceny przez 15 lat. Ponadto dla mikroelektrowni czyli poniżej 40 kW nie będzie wymagane pozwolenie na budowę instalacji. Duże elektrownie fotowoltaiczne (powyżej 100 kW) będą dodatkowo korzystać z systemu zielonych certyfikatów, czyli wydawanych przez Prezesa Urzędu Regulacji Energetyki (URE) zgodnie z wymogami Dyrektywy 2001/77/EC świadectw pochodzenia dla energii elektrycznej wytworzonej z odnawialnych źródeł energii.

Prezentowane wyniki badań dotyczą jednego z pierwszych etapów produkcji ogniwa fotowoltaicznego – teksturyzacji powierzchni. Jest to proces polegający na kontrolowanym tworzeniu określonej struktury powierzchni. Dla promieniowania padającego na powierzchnię ogniwa słonecznego, koniecznością jest zminimalizowanie współczynnika odbicia i transmisji tak, aby całość padającego promieniowania była absorbowana w objętości aktywnego materiału. Z kolei im więcej promieniowania pozostanie w materiale i zostanie wykorzystane w efekcie fotowoltaicznym, tym większą moc ogniwa się otrzyma. W tym celu na powierzchni ogniwa wykonuje się teksturę, unikając całkowicie gładkich powierzchni. Nie wszystkie metody nadają się do zastosowania w produkcji z uwagi na ich małą wydajność lub też problemy technologiczne. Zatem proces realizowany jest poprzez trawienie chemiczne w roztworach alkalicznych lub kwasowych w zależności od użytego materiału bazowego. Jest to metoda stosunkowo tania, szybka i pozwalająca na jednoczesne teksturowanie wielu płytek krzemowych, ograniczona jedynie wielkością naczynia z roztworem trawiącym.

Płytki krzemu zarówno mono jak i polikrystalicznego otrzymane od producenta posiadają zdefektowaną warstwę powierzchniową, powstałą wskutek cięcia piłą diamentową lub drutową. Dlatego wyzwaniem w prowadzonych badaniach jest opracowanie metody chemicznego trawienia powierzchni krzemu, który pozwala na jednoetapowe usuwanie warstwy zdefektowanej i teksturyzację powierzchni. Udało się uzyskać taki rezultat używając roztworów kwasowych o składzie HF/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O

W przypadku płytek polikrystalicznych pojawia się problem różnie zorientowanych ziaren, które trawione są z różną szybkością. Powoduje to powstawanie uskoków między ziarnami i utratę mocy ogniwa. W tym przypadku stosowana jest teksturyzacja na bazie roztworów kwasowych, trawiąca krzem z jednakową szybkością niezależnie od orientacji krystalograficznej. Jest to jednak metoda problematyczna ze względu na swoją reaktywność. Aktualne wyniki badań wykazały, że poprzez odpowiednią modyfikację składu roztworu trawiącego poprzez zmianę stosunku kwasu trawiącego krzem i utleniacza niezbędnego w reakcji oraz odpowiedniego doboru rozpuszczalnika, oraz temperatury możliwe

jest trzykrotne skrócenie czasu procesu teksturyzacji z dotychczasowych 3 minut. Szczegółowe badania morfologii powierzchni oraz parametrów optoelektronicznych wykazały, że skrócenie czasu wiąże się ze znaczną redukcją odbicia promieniowania słonecznego od modyfikowanej powierzchni przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej sprawności ogniw. Wprowadzenie nowej metody teksturyzacji powierzchni płytek krzemowych opracowanej w Laboratorium Fotowoltaicznym IMIM PAN w Kozach może generować znaczne oszczędności w linii produkcyjnej ogniw słonecznych poprzez skrócenie czasu procesu i zmniejszenie zużycia odczynników chemicznych wpływających negatywnie na środowisko.

Laboratorium jest jedyną placówką w kraju, wyposażoną w aparaturę niezbędną do wykonania ogniwa słonecznego z płytki krzemu, jak również późniejszego laminowania ogniw w gotowe do użytku moduły słoneczne. Badania morfologii i jednorodności powierzchni wykonane były w IMIM PAN w Krakowie z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej i mikroskopii sił atomowych. Pomiarzy optyczne realizowane były we współpracy z ośrodkami takimi jak Akademia Górniczo-Hutnicza, Politechnika Warszawska czy Politechnika Wroclawska.

### Literatura:

1. Y.T. Cheng, J.J. Ho, W.J. Lee, S.J. Tsai, Y.A. Lu, J.J. Liou, S.H. Chang, K.L. Wang, *International Journal of Photoenergy* (2010) DOI: 10.1155/2010/268035.
2. P. Panek, M. Lipiński, J. Dutkiewicz, *Journal of Materials Science* 40 (2005) 1459.
3. S.C. Baker-Finch, K.R. McIntosh, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 20 (2012) 51.
4. I. Kashkoush, D. Jimenez, *Photovoltaics International* 03 (2009) 81.
5. K. Kim, S.K. Dhunge, S. Jung, D. Mangalaraj, J. Yi, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 960.
6. M. Lipiński, P. Panek, E. Bełtowska, H. Czternastek, *Materials Science and Engineering B* 101 (2003) 297.

## **BADANIE NANOSTRUKTUR PLAZMONICZNYCH DO ZASTOSOWAŃ W FOTOWOLTAICE**

Zbigniew Starowicz, Kazimierz Drabczyk, Marek Lipiński

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk  
ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

Fotowoltaika opiera się na bezpośredniej konwersji energii słonecznej na energię elektryczną, dzięki efektowi fotowoltaicznemu zachodzącemu w półprzewodnikowym złączu p-n. Rosnące ceny energii konwencjonalnej w obliczu wzrastającego zapotrzebowania energetycznego oraz aspekty ochrony środowiska i pozyskiwania „czystej energii” sprawiają, że fotowoltaika będzie w przyszłości posiadać bardzo duży udział w systemie energetycznym. Jej ogromnym atutem jest powszechna dostępność energii słonecznej i prostota działania systemów. Istotnego wsparcia na tym polu udziela także Unia Europejska, która niejako wymusza rozwój ekologicznych technologii. Potwierdza to między innymi wydana dnia 23 kwietnia 2009 roku dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady nr 2009/28/WE w sprawie osiągnięcia 20% udziału energii ze źródeł odnawialnych w bilansie energii finalnej w 2020 roku. Polska posiada średnie nasłonecznienie w granicach 980-1050 kWh/m<sup>2</sup>, co jest wystarczające dla racjonalnej produkcji prądu elektrycznego. Jednak aby energia elektryczna pochodząca z ogniw słonecznych była w pełni konkurencyjna z energią konwencjonalną konieczne jest jednocześnie podnoszenie wydajności ogniw przy zastosowaniu tanich metod ich otrzymywania. Postęp naukowy, jaki dokonał się w tej dziedzinie od wytworzenia pierwszego ogniw słonecznego, pozwolił na wielokrotny wzrost sprawności i wysoki poziom rozwoju wielu rodzajów ogniw słonecznych. Obecnie krzemowe ogniwa słoneczne osiągają sprawności zbliżone do swoich teoretycznych limitów wyliczonych na 29 %. W celu redukcji kosztów materiałowych powstała II generacja ogniw słonecznych - tak zwanych cienkowarstwowych. Niestety cechuje je niższa sprawność niż w sprawność ogniw krzemowych. Rozwiązaniem tego problemu są koncepcje ogniw fotowoltaicznych III generacji. Podstawowym założeniem jest osiąganie znacznie wyższych sprawności (nawet do 80%) przy jednoczesnym zastosowaniu niewielkich ilości tanich i dostępnych materiałów. Takie możliwości daje zastosowanie nanomateriałów w postaci super sieci, kropek kwantowych itp. Dalsze podnoszenie sprawności ogniw jest również związane ze skutecznym unikaniem różnego rodzaju strat. Ważną grupę strat stanowią straty optyczne. O ile w przypadku ogniw opartych na grubych płytkach krzemowych wykorzystanie warstw antyrefleksyjnych oraz teksturyzacja powierzchni sprawdzają się bardzo dobrze, tak w przypadku ogniw II i III generacji ich zastosowanie jest utrudnione lub niemożliwe. Odpowiedzi na te

problemy dostarczały badania nad własnościami nanocząstek metali szlachetnych. Podczas oddziaływania z padającym światłem elektrony cząstek mniejszych od długości fali doznają kolektywnych oscylacji zwanych wzbudzeniem plazmonowym. Dla pewnych częstotliwości oscylacje te przybierają charakter rezonansowy. Następstwem tego jest intensywne rozpraszanie światła oraz lokalne wzmocnienie bliskiego pola elektrycznego wokół cząstek. Unikalną cechą cząstek jest zdolność do wychwytywania światła z obszarów kilkukrotnie przekraczających ich rzeczywiste rozmiary. Zależność ich właściwości od rodzaju metali, wielkości i kształtu cząstki oraz materiału otaczającego daje możliwości do manipulacji w szerokim zakresie spektrum słonecznego. Umożliwia to związanie światła z obiektami w skali nano i ich wykorzystanie w różnych konfiguracjach w strukturach fotowoltaicznych. W prezentowanej pracy skoncentrowano się na wykorzystaniu właściwości rozpraszających światło. W tym celu niezbędne jest wytworzenie nanostruktury plazmonicznej składającej się z gęsto upakowanej sieci nanocząstek na powierzchni materiału dielektrycznego. Dokonano wstępnych symulacji dotyczących wielkości nanosfer na przykładzie srebra, jako najczęściej stosowanego do tych celów metalu. Zbadano także wpływ obecności cząstek na wielkość fotoprądu uzyskiwanego w jej ogniwie. Główny nacisk został położony na przybliżenie technologii otrzymywania struktury plazmonicznej, której podstawowym problemem jest uzyskaniem kilkunastoprocentowego pokrycia powierzchni przez nanocząstki. Stosowane metody dobierane są tak, aby w jak najprostszym

i możliwie tanim sposobie wytworzyć taką strukturę. Optymalna metoda powinna umożliwiać łatwe dostosowanie jej do procesu produkcyjnego docelowych ogniw słonecznych. Zaprezentowane zostaną techniki takie jak „spin coating” czyli rozwirowanie cienkich powłok, metody wygrzewanych warstw, bezprądowe osadzanie elektrochemiczne, modyfikacji ładunków powierzchniowych, fotochemiczne osadzanie oraz inne. Niestety wszystkie metody mają swoje wady i zalety. Z pośród wachlarza metod do dalszego ulepszania zostaną wytypowane te najbardziej perspektywiczne. W przyszłości prowadzone będą także symulacje komputerowe pozwalające na przewidywanie właściwości konkretnych struktur. Wystąpienie zostanie zakończone przedstawieniem kilku innych spektakularnych przykładów zastosowania nanocząstek plazmonicznych i podobnie wytwarzanych struktur. Będą to układy pozwalające na zwiększenie skuteczności detekcji i molekuł w spektroskopii Ramana, przykłady zwiększenia sprawności diod świecących, czy zastosowanie nanocząstek w terapii onkologicznej.

## TERMODYNAMIKA I WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE STOPÓW. ZASTOSOWANIE W PRZEMYSŁE

Marcela Trybuła, Przemysław Fima, Władysław Gąsior

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk  
ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

Właściwości termodynamiczne i fizyczne stopów należą do grupy badań, leżących u podstaw wielu procesów technologicznych, w tym metalurgicznych. Do tej pory nie istnieje żadna teoria, która pozwala trafnie prognozować (modelować) wspomniane właściwości w oparciu o wielkości atomowe czy elektronowe z uwagi na brak weryfikacji eksperymentalnych. Zastosowanie w obliczeniach właściwych funkcji skorelowanych z danymi eksperymentalnymi oraz opisujących te oddziaływania jest obecnie intensywnie badane dla metali jak i dla ich stopów. Istniejące dotychczas przybliżenia - modele czyli zależności (równania) wiążące ze sobą jedne wielkości z drugimi, bazują na pewnej grupie niezbędnych właściwościach, stałych uniwersalnych, które wcześniej zostały określone eksperymentalnie. Z drugiej strony, istnieje ograniczona ilość relacji wiążąca ze sobą kilka różnych właściwości, pomijając obliczenia metodami ab initio czy dynamiką molekularną. Dotychczasowe i powszechnie stosowane modele termodynamiczne uniemożliwiają wyznaczenie znanej i często używanej właściwości, jaką jest gęstość, z funkcji termodynamicznych składników lub stopu, gdyż taka relacja nie istnieje. Zważając na fakt, iż własności strukturalne, transportowe jak i termodynamiczne pozostają z nią w ścisłej relacji. Dlatego, pozostaje nam eksperyment albo szukanie alternatyw w celu uzyskania pełnej i dokładnej informacji o badanym metalu czy stopie. Propozycja zależności, opierających się na pomiarach eksperymentalnych dla znacznej liczby metali lub stopów, dająca poprawny opis modelu matematycznego, który spełnia podstawowe kryterium jakie jest zbieżność, jest wyzwaniem stawianym sobie przez wielu naukowców.

Zagadnienie badania relacji między właściwościami fizykochemicznymi zostało postawione w przypadku badań ciekłych stopów Al-Li-Zn. Pomiar właściwości termodynamicznych stopów poprzez analizę zmiany entalpii litu, pomiar napięcia powierzchniowego, lepkości i gęstości i oraz badania wpływu zmian temperatury i stężenia z otrzymanymi na drodze rozważań teoretycznych wlicza się do charakterystyki stopów Al-Li-Zn.

Zastosowana w pomiarach metoda elektrochemiczna do badania termodynamiki roztworów jest jedną z najdokładniejszych. Badania wspomnianych właściwości fizycznych są realizowane przy użyciu metody bazującej na zmodyfikowanym równaniu Bernoulliego (dynamika płynów), która pozwala

w jednym cyklu pomiarowym mierzyć trzy wielkości fizyczne; napięcie powierzchniowe, gęstość i lepkość, które są stosowane w modelowaniu wielu procesów technologicznych.

Posiadany zestaw danych eksperymentalnych pozwala na analizę korelacji z wielkościami modelowymi dotyczy: napięcia powierzchniowego i lepkości, naniesienia odpowiedniej korekty w odniesieniu do parametrów stosowanych w obliczeniach. Modelowanie funkcji termodynamicznych w oparciu o zmierzone własności fizyczne prowadzi do przyspieszenia i otrzymania wiarygodnych wyników oraz obniżenia kosztów badań w wielu przypadkach.

Zaproponowane w pracy doktorskiej metody wyznaczania termodynamiki stopów to model swobodnej objętości a właściwości fizycznych, metody: klasycznej i ab initio dynamiki molekularnej. Pierwsza z nich wykorzystując pomiary entalpii tworzenia daje możliwość obliczania zmiany molowej entropii i entalpii swobodnej oraz gęstości fazy ciekłej. Druga pozwala obliczyć cytowane wcześniej wielkości fizyczne stopów z założonego równania oddziaływań atomowych i elektronowych.

Modelowanie równowag fazowych jest pierwszym etapem oceny jakości danych termodynamicznych po kątem ich zgodności z wynikami innych badań równowagowych. Po uzgodnieniu parametrów opisujących termodynamikę stopów można stosować je w modelowaniu, między innymi, takich procesów jak: nierównowagowe krzepnięcie stopów dla przypadku bez dyfuzji oraz z dyfuzją wsteczną, wyznaczanie chemicznego współczynnika dyfuzji objętościowej, określanie temperatury procesów obróbki cieplnej, modelowanie procesów technologicznych, wyznaczanie granicznych stężeń zanieczyszczeń w stopach, analizę procesów oddziaływania na granicy stop-żużel, modelowanie materiałów o strukturze nanometrycznej, analizę procesów spiekania proszków, określanie właściwości warstw powierzchniowych, wyznaczanie napięcia międzyfazowego, modelowanie warunków procesów otrzymania materiałów o specyficznej strukturze krystalograficznej, analizę procesów lutowania czy spawania oraz szybkości degradacji spoiny.

Wybór do badań stopów Al-Li-Zn nie był przypadkowy. Wybór ten dyktowany jest ważnymi aspektami ochrony środowiska oraz przemysłu. Stopy na podstawie eutektyki Al-Zn odpowiednio modyfikowane rokuje zastosowanie w procesach wysokotemperaturowego lutowania w miejsce lutów zawierających ołów. Jednym z dodatków polepszających zwilżalność elementów lutowanych może być lit.

Zastosowanie ich jako materiałów do magazynowania wodoru, paliwa ekologicznego, wysokoenergetycznego, to kolejna przesłanka za ich badaniem. Ponadto, dwuskładnikowe stopy Al-Li modyfikowane miedzią, magnezem, cynkiem oraz innymi charakteryzują się małą gęstością, bardzo dużą wytrzymałością i wysokim współczynnikiem sprężystości. Należy podkreślić, że stopy te należą



## **Symposium „Inżynieria materiałowa dla przemysłu”**

---

również do rodziny materiałów o potencjalnym zastosowaniu w przemyśle lotniczym, samochodowym i morskim, gospodarstwa domowego.

## **ELEKTROCHEMICZNE OSADZANIE ANTYKOROZYJNYCH POWŁOK STOPOWYCH NA BAZIE CYNKU I CYNY Z KĄPIELI CYTRYNIANOWYCH**

Honorata Kazimierczak, Piotr Ozga

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk  
ul. W. Reymonta 25, 30-059 Kraków

Warstwy ochronne na bazie cynku należą do najtańszych pokryć antykorozyjnych. Dlatego też znajdują szerokie zastosowanie jako powłoki ochronne w przemyśle motoryzacyjnym, budowy maszyn, lotniczym, zbrojeniowym i szeregu innych dziedzinach gospodarki. Jednakże głównym zastosowaniem stopów cynku są pokrycia antykorozyjne stali.

Od wielu lat trwają poszukiwania odporniejszych korozyjnie, lecz cieńszych pokryć na bazie cynku, w tym również ze stopów ekologicznych na bazie cynku i cyny, które mogłyby zastąpić warstwy ochronne zawierające rakotwórczy kadm oraz stanowić substytut powłok chromowych i chromianowych nakładanych z silnie toksycznych kąpeli zawierających Cr(VI). Wzrost odporności korozyjnej przekłada się bezpośrednio na żywotność chronionych elementów. Istotnym problemem jest również zanieczyszczenie środowiska produktami korozji, w tym produktami korozji samych warstw ochronnych. Z tego względu zastosowanie stopów ekologicznych jako pokryć antykorozyjnych ma istotne znaczenie. Poszukiwania nowych, nietoksycznych materiałów o podwyższonej odporności korozyjnej zostały gwałtownie przyspieszone na skutek działań prawnych Unii Europejskiej i jej dyrektyw o eliminacji m.in. kadmu i związków Cr(VI) z wytwarzanych produktów oraz procesów technologicznych. Interesującym materiałem o podwyższonej odporności korozyjnej są stopy Zn-Sn, które stanowią alternatywę zarówno dla powłok cynkowych jak i kadmowych [1,2]. Powłoki stopowe Zn-Sn na stali łączą antykorozyjne-barierowe właściwości cyny (ochrona barierowa) z protektorowymi właściwościami cynku (ochrona katodowa). Podkreślenia wymaga także fakt, że cyna jest pierwiastkiem nietoksycznym, powszechnie stosowanym w przemyśle spożywczym. Zwiększenie odporności korozyjnej powłok cynkowych oraz cynkowo-cynowych możliwe jest przez dodatek kolejnego składnika o właściwościach silnie pasywujących, a dodatkowo nie wykazujących działań rakotwórczych towarzyszących stosowaniu Cr(VI). Odpowiednim składnikiem może być molibden [3-7]. Dodatek molibdenu ma bardzo duży wpływ na odporność korozyjną cynku [3-5] oraz stopów cynku [6,7]. Udowodniono, że już niewielka domieszka molibdenu (ok. 0,8 % wag.) zwiększa odporność korozyjną powłok kilkakrotnie w stosunku do czystych powłok cynkowych (tj. wyznaczona prędkość

korozji [ $\text{mA/m}^2$ ], w 3% roztworze NaCl: Zn=990, Zn-Mo=480, Cd=420 [4], w 0,2 % roztworze HCl: Zn=3,8; Zn-Mo= 0,6; Cd= 3,6 [5]).

Ze względu na bardzo duże różnice temperatur topnienia i wrzenia wszystkich metali - składników stopów: Zn-Mo, Zn-Sn-Mo, otrzymanie ich konwencjonalną metodą termiczną nie jest możliwe. Z tego względu metoda elektrochemiczna może być odpowiednim sposobem umożliwiającym wytworzenie tego typu stopów. Jednakże do elektrochemicznego osadzania powłok cynkowych oraz cynowych powszechnie stosuje się agresywne i toksyczne kąpiele cyjankowe, alkaliczne lub chlorkowe. Stąd, kolejnym aktualnym problemem jest opracowanie nietoksycznych elektrolitów o niewielkiej agresywności do wytwarzania stopów ekologicznych. Cytryniany są nietoksyczne i tworzą silne kompleksy z Zn(II), Sn(II) oraz Mo(VI). Dlatego w niniejszej pracy, jako kąpiele do elektroosadzania stopów Zn-Sn, Zn-Mo oraz Zn-Sn-Mo, zaproponowano wodne roztwory na bazie cytrynianów.

Należy jednak podkreślić, że molibden jest jednym z pierwiastków, których nie da się osadzić na katodzie w postaci czystej z roztworów wodnych. Wymaga on obecności jonów metalu z grupy żelaza (Fe, Ni, Co) w elektrolicie, powodujących współosadzanie molibdenu. Ten mechanizm elektrochemicznego osadzania stopów określane jest mianem indukowanego współosadzania [8]. Jednak udało się udowodnić, że także cynk indukuje elektroosadzanie molibdenu. Wykazano, że jest możliwe otrzymanie stopów Zn-Mo [9] oraz Zn-Sn-Mo [10] metodą elektrochemiczną, z kąpeli cytrynianowych.

Podsumowując, celem głównym badań jest opracowanie technologii elektrolitycznego otrzymywania nowych stopów ekologicznych na bazie cynku i cyny z domieszką molibdenu, o odporności korozyjnej umożliwiającej zastąpienie powłok kadmowych oraz eliminację związków Cr(VI) z procesu technologicznych stosowanych dla podwyższenia odporności korozyjnej powłok. Kolejnym założeniem pracy jest również zastąpienie agresywnych i toksycznych kąpeli stosowanych w galwanotechnice, nieagresywnymi elektrolitami na bazie łatwo dostępnych i nietoksycznych materiałów, które nie stanowią problemu utylizacyjnego.

By osiągnąć wyżej wymienione cele, rozwiązano następujące zagadnienia:

- Na podstawie analizy modeli termodynamicznych, a następnie ich eksperymentalnej weryfikacji, opracowano stabilne, homogeniczne kąpiele elektrolityczne z wszystkimi metalami - składnikami stopu w formach elektroaktywnych kompleksów cytrynianowych.
- Na podstawie badań woltamperometrycznych z wirującą elektrodą dyskową oraz metodą krzywych parcjalnych, określono mechanizm i kinetykę elektroredukcji kompleksów cytrynianowych cynku, cyny i molibdenu w układach Zn-Sn-cit, Zn-Mo-cit oraz Zn-Sn-Mo-cit.

- Wyznaczono optymalny zakres parametrów procesu elektroosadzania umożliwiający otrzymanie warstw stopowych o odpowiednich właściwościach.
- Powłoki stopowe scharakteryzowano przy użyciu technik WDXRF, EDS, XPS, SEM oraz XRD.
- Zbadano właściwości antykorozyjne otrzymanych powłok stopowych metodami elektrochemicznymi (OCP, EIS) oraz poprzez badania w obojętnej mgle solnej.

Literatura:

1. E.W. Brooman, *Plating Surf. Finish.* 2 (1993) 29.
2. E.W. Brooman, *Metal Finish.* 4 (2000) 42.
3. J.Z. Briggs, H.W. Schultze, *Plating*, 46 (1959) 1370.
4. V.V. Atrashkova, V. Atrashkov, A.A. Gerasimienko, *Zashita Metallov*, 31 (1995) 3.
5. A.A. Gerasimienko, *Korroziya: Materialy, Zashchita*, 12 (2009) 25.
6. K. Ariga, K. Kanda, *Tetsu Hagane* 7 (1980) 797.
7. P.Ozga, Z. Swiatek et al., *Nowoczesne technologie oraz zaawansowane materiały i wyroby w zrównoważonym rozwoju przemysłu metali nieżelaznych*, ISBN 978-83-925546-6-0, IMN, Gliwice (2010), 295.
8. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, New York, 1963.
9. H. Kazimierzczak, P. Ozga, *Surface Science* 607 (2013) 33.
10. H. Kazimierzczak, P. Ozga, R.P. Socha., *Electrochim. Acta* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.140>

## BIODEGRADOWALNE STOPY MAGNEZU W ZASTOSOWANIACH MEDYCZNYCH

Katarzyna Kubok, Anna Wierzbicka, Lidia Lityńska-Dobrzyńska

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk  
ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

Historia magnezu i jego stopów w zastosowaniach medycznych rozpoczęła się 70 lat po odkryciu tego pierwiastka przez Sir Humphrey'a Davy'ego. W 1878 roku lekarz Edward C. Huse użył nici chirurgicznych wykonanych z magnezu podczas operacji żyłaków. Jednak za prekursora biomedycznych zastosowań magnezu uznawany jest austriacki profesor Erwin Payr, który rozszerzył badania nad tego rodzaju implantami na wiele obszarów chirurgii oraz zainspirował rzeszę następców. Już w 1900 roku Payr stwierdził, iż to tlen, woda obecna w tkankach, dwutlenek węgla, sole rozpuszczone w krwi oraz procesy chemiczne zachodzące w komórkach są odpowiedzialne za korozję magnezu w warunkach *in vivo*. Magnez oraz jego stopy były badane pod względem wykorzystania w łączeniu naczyń krwionośnych, leczeniu tętniaków i naczynek oraz na gwoździe, płytki i śruby stabilizujące skomplikowane złamania.

Do 1981 roku naukowcy prowadzili badania nad następującymi układami: Mg-Ce, Mg-Ca, Mg-Li, Mg-Tl oraz Mg-Al, Mg-Al-Zn-Mn. Największymi problemami, z jakimi spotkali się badacze była zbyt szybka korozja implantów oraz wydzielanie się podczas tego procesu wodoru, co może wywoływać stan zapalny tkanki. Najważniejszą korzyścią wynikającą z zastosowania bioresorbowalnych implantów jest uniknięcie powtórnej operacji, co prowadzi do ograniczenia cierpienia pacjenta. Należy podkreślić, że wciąż nie ma na rynku bioresorbowalnego implantu wykonanego z magnezu. Ponieważ jednak zalety wynikające z jego zastosowania są niezaprzeczalne, to w ostatnim dziesięcioleciu badania zostały wznowione przez wiele ośrodków naukowych. Magnez i jego stopy są chemicznie aktywne i degradują w środowisku organizmu żywego w procesie korozji.  $Mg^{2+}$  jest czwartym, co do ilości, najpowszechniej występującym kationem w ludzkim organizmie i jest głównie przechowywany w tkance kostnej. Kation magnezu bierze udział w procesach metabolicznych, pełni również rolę kofaktora dla wielu enzymów oraz jest niezbędny w procesie translacji, czyli syntezy białek. Zapotrzebowanie na ten pierwiastek wynosi ok. 350 mg na dobę i jest on całkowicie biozgodny.

Współcześnie rozwijane są dwa kierunki badań: opracowanie biodegradowalnych implantów kostnych oraz stentów wieńcowych dla potrzeb kardiologii inwazyjnej. Materiał opracowywany w doktoracie należy do tej pierwszej grupy, co wiąże się ze spełnieniem szeregu wymagań. Powinien on:

posiadać właściwości mechaniczne zbliżone do tkanki kostnej; być nietoksyczny i niekancerogenny; wywoływać odpowiednią reakcję układu odpornościowego; być osteokonduktywny, a nawet bioaktywny. W dodatku czas korozji (biodegradacji) implantu musi być ściśle skorelowany z procesem wzrostu nowej kości, a implant musi przez cały ten czas zachować integralność mechaniczną. W związku z powyższym, dobór pierwiastków stopowych jest mocno ograniczony.

Należy podkreślić, że magnez oraz jego stopy należą do materiałów wyjątkowo lekkich, o gęstości 1,7-2,0 g/cm<sup>3</sup>, co jest wartością zbliżoną do wartości charakterystycznej dla tkanki kostnej: 1,8-2,1 g/cm<sup>3</sup>. W porównaniu do innych materiałów stosowanych na implanty kostne, jak np. biodegradowalne polimery, wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie dla stopów magnezu jest odpowiednio wyższa. Co więcej, wartość modułu Younga wynosi 41-45 GPa i jest zbliżona do wartości charakteryzującej kość korową. Zapewnia to właściwy przebieg procesu przebudowy kości i zapobiega osteopenii, która może pojawić się jeśli występuje znaczna rozbieżność pomiędzy modułem Younga tkanki a implantu. Należy wziąć pod uwagę fakt, iż implanty kostne powinny zachowywać swoje właściwości mechaniczne przez przynajmniej 12 tygodni. Biorąc pod uwagę ten aspekt, magnez wydaje się raczej niekorzystnym materiałem, ponieważ jest wysoce aktywny chemicznie, z potencjałem standardowym wynoszącym -1,7 V. Warstwy natywne tlenków MgO i/lub Mg(OH)<sub>2</sub> nie stanowią skutecznej ochrony przed środowiskiem fizjologicznym zawierającym dużą ilość jonów chlorkowych (~104 mmol/l). Jony te przekształcają występujący na powierzchni Mg(OH)<sub>2</sub> w łatwiej rozpuszczalny MgCl<sub>2</sub>, co czyni powierzchnię implantu bardziej aktywną i przyspiesza proces degradacji magnezu. Ludzkie osocze zawiera wysokie stężenie czynników buforujących, które szybko pochłaniają tworzące się jony OH<sup>-</sup>, co wpływa na szybkość rozpuszczania się magnezu. Wykazano również, że organiczne składniki, jak białka i aminokwasy wpływają na szybkość degradacji materiału. W wyniku tych procesów, implant wykonany z magnezu może rozpuszczać się zbyt szybko, nie zapewniając odpowiedniego wsparcia mechanicznego dla nowo tworzącej się kości.

Rozważano zastosowanie różnego typu stopów magnezu na implanty kostne, należą do nich m in. stopy zawierające aluminium (AZ91D, AZ31, AZ63). Aluminium modyfikuje właściwości mechaniczne stopu i dodatkowo wzmacnia odporność stopu na korozję. Jednak należy pamiętać, iż Al może przyczyniać się do rozwoju choroby Alzheimera. Dodatek pierwiastków z grupy ziem rzadkich, np. itru podnosi właściwości mechaniczne, odporność korozyjną oraz odporność na pełzanie. Niestety biogodność pierwiastków z tej grupy jest kwestionowana.

Idealnymi kandydatami na pierwiastki stopowe wydają się być Zn oraz Ca, które uznaje się za całkowicie biogodne. Stopy z układu Mg-Zn ulegają utwardzeniu wydzieleniowemu, co prowadzi do poprawy ich wytrzymałości w porównaniu z czystym magnezem. Dodatek wapnia do stopów Mg-Zn wpływa na rozdrobnienie ziarna, poprawia leżność stopu oraz podwyższa odporność na pełzanie

i twardość. W przypadku stopów z układu Mg-Zn-Ca ważne jest określenie wpływu faz mogących wystąpić w stopie, np.  $Mg_2Ca$ ,  $Ca_2Mg_6Zn_3$ ,  $MgZn$  na odporność korozyjną stopów w sztucznym osoczu ludzkim. Istotne jest także przeprowadzenie odpowiedniej obróbki cieplnej na proponowanych stopach oraz analiza wpływu tej obróbki na właściwości mechaniczne i korozyjne stopów. Dlatego też celem tej pracy jest określenie związku pomiędzy składem chemicznym stopu, jego mikrostrukturą i właściwościami mechanicznymi a przebiegiem korozji wybranych stopów z układu Mg-Zn-Ca.

W ramach prowadzonych badań wytworzono oraz scharakteryzowano szereg odlewów magnezowych. Stopy o składach Mg-3Zn-xCa ( $x = 0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0, 1.3, 3$ ) wag.% oraz stop Mg-3Ca wag.% zostały odlane w piecu oporowym z wykorzystaniem czystych pierwiastków: Mg (99.9%), Zn (99.999%) oraz zaprawy: Mg-33.3Ca wag.% Do odlewania wykorzystano grafitowy tygiel i formę, a sam proces przebiegał w ochronnej atmosferze argonu. Próbki zostały przeanalizowane za pomocą: mikroskopii optycznej, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz mikroskopii transmisyjnej (TEM). Wszystkie badane stopy charakteryzują się charakterystyczną dendrytyczną mikrostrukturą, matryca to  $\alpha$ -Mg, natomiast fazy podwójne i faza potrójna tworzą charakterystyczne dendryty. Dodatek wapnia powoduje formowanie się heksagonalnej fazy  $Ca_2Mg_6Zn_3$ , co wpływa na wzrost twardości stopów. Wybrane stopy zostały poddane obróbce cieplnej – utwardzaniu wydzieleniowemu, co podniosło ich właściwości mechaniczne i ma prowadzić do podniesienia odporności korozyjnej. Rezultaty projektu są obiecujące i stanowią pierwszy krok mający na celu optymalizację składu bioresorbowalnego implantu Mg-Zn-Ca.

**WIELOWARSTWOWE BIOMIMETYCZNE POWŁOKI  
POLIELEKTROLITOWE W MODYFIKACJI POWIERZCHNI  
URZĄDZEŃ WSPOMAGAJĄCYCH PRACĘ UKŁADU SERCOWO-  
NACZYNIOWEGO**

Aldona Mzyk<sup>1</sup>, Roman Major<sup>1</sup>, Piotr Wilczek<sup>2</sup>, Bogusław Major<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk  
ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

<sup>2</sup> Fundacja Rozwoju Kardiologii im. Z. Religi  
ul. Wolności 345a, 41-800 Zabrze

Choroby układu krążenia stanowią obecnie jeden z najważniejszych społecznych problemów zdrowotnych. Śmiertelność na skutek niewydolności serca, przewyższa znacznie odsetek zgonów wynikający z zachorowań na raka, bądź wypadków komunikacyjnych. Leczenie skrajnej postaci kardiomiopatii oraz choroby niedokrwiennej serca związane jest z koniecznością ingerencji chirurgicznej, gdzie przełomem stały się zabiegi transplantacyjne. Rozwój technik kardiologicznych przyczynił się do zmniejszania częstości występowania groźnych powikłań pooperacyjnych i w konsekwencji odrzucenia przeszczepu. Wskaźnik przeżywalności pacjentów jest stosunkowo wysoki, jednak stale głównym ograniczeniem dla transplantacji jest liczba dawców. Wobec powyższego istnieje konieczność poszukiwania innych rozwiązań. Nowatorskie pomysły pojawiły się wraz z rozwojem medycyny regeneracyjnej, a w szczególności inżynierii tkankowej. Dotychczasowe osiągnięcia związane są ze stosowaniem natywnych, bądź modyfikowanych tkanek zwierzęcych oraz syntetycznych materiałów polimerowych. Należy zaznaczyć, iż wykorzystanie bioprotez łączy się z ograniczonym czasem użytkowania ze względu na zużycie tkanek oraz procesy kalcyfikacji, a także z ryzykiem przeniesienia endogennych retrovirusów zwierzęcych. Materiały syntetyczne charakteryzują się dużą trwałością. Niestety w kontakcie z krwią mogą prowadzić do aktywacji układu krzepnięcia, hemolizy oraz odpowiedzi immunologicznej.

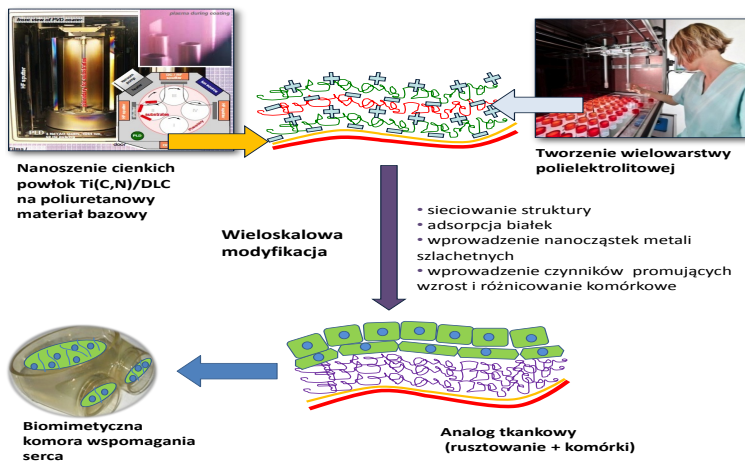
Jedną z nowoczesnych i aktualnie promowanych na świecie tendencji w poszukiwaniu optymalnych rozwiązań jest tworzenie analogów tkankowych, będących systemami o właściwościach fizycznych, chemicznych, geometrycznych zbliżonych do właściwości natywnych tkanek. Dlatego prace nad urządzeniami wspomagającymi pracę układu sercowo-naczyniowego są ściśle związane z poprawą hemokompatybilności poprzez tworzenie powierzchni naśladujących macierz zewnątrzkomórkową (ECM, ang. *extracellular matrix*). Poza funkcją strukturalną,



składniki ECM odgrywają znaczącą rolę w sterowaniu licznymi procesami komórkowymi, takimi jak adhezja, migracja, namnażanie i różnicowanie. Dynamiczne środowisko ułatwia tworzenie monowarstwy komórkowej na integralnych powierzchniach implantów, dzięki czemu ogranicza odpowiedź układu odpornościowego biorcy na wprowadzony materiał.

Celem prowadzonych badań jest wsparcie przemysłu medycznego i rozwoju polskiej kardiologii poprzez opracowanie nowoczesnej technologii i wprowadzenie do produkcji na szeroką skalę systemów wspomagających pracę układu krążenia. Niski poziom biologiczności materiałów dotychczas stosowanych w uzyskiwaniu implantów kardiologicznych, wskazuje na konieczność ich ukierunkowanej funkcjonalizacji. W podjętej pracy modyfikacjom poddawane są elementy płaskie, które docelowo znajdą zastosowanie jako składowe komory wspomagania serca. Wytworzone *in vitro* systemy powinny minimalizować aktywację układu krzepnięcia, jednocześnie promując *in vivo* adhezję komórek charakterystycznych dla wyściełającej wnętrze kompartymentów sercowo-naczyniowych tkanki mięśniowej gładkiej i śródbłonna. Materiałami wyjściowymi są powszechnie stosowane poliuretany, poliuretany pokrywane warstwą dwutlenku tytanu (TiO<sub>2</sub>), azotkiem tytanu (TiN) bądź warstwą diamentopodobną (DLC, ang. *diamond like carbon*). Podstawową metodą zaplanowanej modyfikacji powierzchni materiału bazowego jest technika „warstwa po warstwie”, polegająca na sekwencyjnym nanoszeniu polielektrolitów o przeciwnych ładunkach elektrostatycznych. W efekcie możliwe jest tworzenie wielowarstwowych powłok zbudowanych z kolejnych warstw oddziałujących ze sobą polipeptydów i polisacharydów.

W prowadzonych dotychczas badaniach stosowano poli-L-lizynę, kwas hialuronowy oraz fibronektynę. Przedsięwzięte prace obejmują wytwarzanie powłok za pomocą specjalnie zaprojektowanego w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN urządzenia, tzw. biorobota oraz ich dalsze modyfikacje poprzez sieciowanie metodami chemicznymi i fizycznymi, mające na celu uzyskanie sztywności i morfologii powierzchni optymalnej dla zasiedlania komórkami. Zakres funkcjonalizacji obejmuje także wprowadzenie w obręb powłoki czynników wzrostu, promujących proliferację i remodelowanie warstwy komórkowej. Istotne znaczenie ma nadanie powłokom właściwości przeciwdrobnoustrojowych (wprowadzenie nanocząstek metali szlachetnych) oraz odtworzenie struktury tkanki mięśniowej gładkiej i śródbłonna poprzez opracowanie efektywnej metody prowadzenia kokultury komórkowej.



Schemat modyfikacji powierzchni urządzeń wspomagających pracę układu sercowo-naczyniowego w oparciu o biomimetyczne powłoki polielektrolitowe

Na poszczególnych etapach tworzenia, analog tkankowy poddawany jest analizie pod kątem zmian topografii powierzchni z zastosowaniem mikroskopii sił atomowych. Struktura wewnętrzna powłoki obrazowana jest przy pomocy konfokalnej laserowej mikroskopii skaningowej oraz dzięki spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Ocena właściwości powierzchni dotyczy analizy zwilżalności oraz potencjału zeta. Badane są właściwości mechaniczne z zastosowaniem testów dynamicznych w komorze promieniowego przepływu, symulatorze przepływu aortalnego oraz modelu sztucznego pacjenta. Analizowany jest potencjał do zasiedlania komórkowego, trombogenność, aktywacja limfocytów oraz cyto- i genotoksyczność przy pomocy techniki cytometrii przepływowej. Oceniane są także właściwości przeciwdrobnoustrojowe oraz kinetyka uwalniania czynników wzrostu (testy immunoenzymatyczne). Ważnym zagadnieniem jest analiza termostabilności powłok przy pomocy skaningowej kalorymetrii różnicowej oraz ocena kinetyki ich degradacji metodą FTIR.

Efektom prac ma być weryfikacja wpływu wprowadzonych modyfikacji na charakter oddziaływania komórka – materiał, pozwalająca na kształtowanie powierzchni w takim kierunku, aby móc przewidywać lub stymulować jej zachowania i w konsekwencji otrzymywać analogi tkankowe o ustalonych z góry właściwościach.

## NANOKOMPOZYTY NA OSNOWIE ZE STOPU ALUMINIUM ZBROJONE CZĄSTKAMI ALN

Marta Gajewska, Łukasz Major, Jerzy Morgiel

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk  
ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

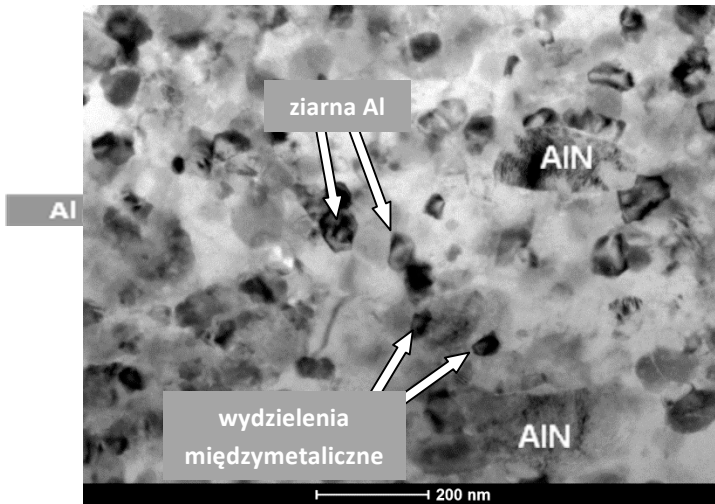
Kompozyty o osnowie ze stopów aluminium zbrojone dyspersyjnie cząstkami ceramicznymi, są grupą materiałów charakteryzującą się połączeniem dobrej plastyczności, niskiej gęstości, wysokiej wytrzymałości, odporności na zużycie i kruche pękanie. Właśnie to wyjątkowe połączenie właściwości czyni materiały kompozytowe na osnowie aluminium szczególnie atrakcyjnymi pod kątem zastosowania np. w przemyśle samochodowym i lotniczym.

Mimo wieloletniego zainteresowania tą grupą materiałów, wciąż podejmowane są próby poprawy właściwości istniejących kompozytów oraz projektowania nowych w celu zaspokojenia rosnących potrzeb przemysłu. Jedną z możliwych dróg poprawy właściwości kompozytów na osnowie metalowej zbrojonych cząstkami ceramicznymi jest zmniejszenie wielkości zarówno ziaren osnowy, jak również cząstek fazy zbrojącej. Potencjalnie, nano-krystaliczna osnowa zbrojona nano-cząstkami, zarówno ze względu na umocnienie dyspersyjne, jak i umocnienie poprzez granice ziaren, powinna charakteryzować się lepszą stabilnością mikrostruktury i znacząco podwyższoną wytrzymałością. Jednakże, wraz z obniżeniem wielkości cząstek fazy zbrojącej, coraz większym problemem staje się równomierne rozrowadzenie jej w objętości osnowy, które jest czynnikiem kluczowym dla osiągnięcia wzrostu właściwości mechanicznych materiału kompozytowego.

Azotek aluminium (AlN) ze względu na swoje właściwości: wysoką wytrzymałość i twardość ( $HV_{0.5}$  11 GPa), przewodnictwo cieplne (80-260  $Wm^{-1}K^{-1}$ ), współczynnik rozszerzalności cieplnej ( $4,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ), coraz częściej wykorzystywany jest jako dyspersyjna faza zbrojąca w osnowie ze stopów aluminium. Przewagą tej fazy, względem najczęściej stosowanych jako zbrojenie faz ceramicznych (SiC,  $Al_2O_3$ ) jest brak reakcji pomiędzy aluminium i AlN w podwyższonych temperaturach, a co za tym idzie pozbawiona faz pośrednich, stabilna granica międzyfazowa pomiędzy zbrojeniem a osnową, niezbędna do skutecznego przenoszenia naprężeń w materiale kompozytowym.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki obserwacji mikrostruktury i pomiarów właściwości mechanicznych nanokompozytów o osnowie z wysokowytrzymałego stopu aluminium 7475 z dodatkiem fazy AlN o trzech różnych wielkościach cząstek zbrojących ( $<40 \mu m$ ,  $\sim 1 \mu m$  i  $<1 \mu m$ ). Do wytworzenia materiału zastosowano technikę wysokoenergetycznego mielenia

(młyn kulowy marki Fritsch) proszku stopu osnowy z proszkiem fazy zbrojącej. Z przeprowadzonych badań rentgenowskich oraz obserwacji mikrostruktury mielonych proszków wywnioskowano, że czas 40 h mielenia prowadzi do otrzymania optymalnej struktury/twardości proszków kompozytowych. Otrzymane proszki konsolidowane były następnie metodą prasowania na gorąco. Podjęta została również próba opracowania obróbki cieplnej wytworzonych kompozytów (przesycanie, starzenie) w celu dalszej optymalizacji ich właściwości mechanicznych. Mikrostruktura wyprasek kompozytowych zbadana została za pomocą mikroskopu optycznego, skaningowego mikroskopu elektronowego oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Wytworzone kompozyty poddane zostały też badaniom twardości/mikrotwardości metodą Vickersa oraz próbie ściskania.



Przykładowa mikrostruktura TEM kompozytu AA7475/AlN (1 $\mu$ m) wytworzonego poprzez wysokoenergetyczne mielenie/prasowanie na gorąco [1]

Zastosowana metoda wytwarzania kompozytu pozwoliła na uzyskanie równomiernego rozkładu cząstek ceramicznych (w przypadku cząstek AlN o wielkości <math><40 \mu\text{m}</math> i  $\sim 1 \mu\text{m}</math>) w nanokrystalicznej aluminiowej osnowie (średnia wielkość ziaren osnowy:  $\sim 100 \text{ nm}</math>). Wytworzone materiały charakteryzowały się też niską porowatością (<math><1\%</math>) oraz dużym udziałem nanometrycznych wydzieleni międzymetalicznych zawierających m.in. cynk, żelazo, miedź i magnez. Analiza składu chemicznego techniką spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX) wykazała natomiast lokalną obecność tlenu magnezu w granicy osnowa/AlN.$$

Najlepsze właściwości mechaniczne, t.j. twardość na poziomie 3,5 GPa, oraz wytrzymałość na ściskanie  $\sim 900$  MPa, zostały osiągnięte w materiale o zawartości 20% wag. cząstek zbrojących AlN o pośredniej wielkości ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ). Osiągnięte rezultaty świadczą o: 20%-owym wzroście wytrzymałości materiału w stosunku do wytworzonego stopu 7475 zbrojonego cząstkami  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [2], 40%-owym wzroście względem materiału osnowy wytworzonego tą samą techniką oraz ponad 100%-owym wzroście względem komercyjnie dostępnego stopu serii 7475.

Literatura:

1. M. Gajewska, J. Dutkiewicz, J. Morgiel, J. Alloys Comp. (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.055>
2. M. Gajewska, J. Dutkiewicz, L. Lityńska-Dobrzyńska, J. Morgiel, Kompozyty 11:2 (2011) 142.

## KWAZIKRYSTALICZNE STOPY AL-MN-FE OTRZYMYWANE ZA POMOCĄ METODY SZYBKIEJ KRYSZALIZACJI - STRUKTURA I WŁASNOŚCI

Katarzyna Stan, Joanna Wojewoda-Budka, Lidia Lityńska-Dobrzyńska

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk  
ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

Celem badań jest opracowanie nowego stopu aluminium o wysokiej wytrzymałości zdolnego do pracy w podwyższonych temperaturach. Opracowanie stopu o parametrach lepszych od obecnie dostępnych na rynku jest szczególnie ważne z uwagi na dynamiczny rozwój branży motoryzacyjnej i lotniczej, stawiającej coraz wyższe wymagania w zakresie parametrów stosowanych materiałów. W branży tej poszukuje się nowoczesnych lekkich materiałów, charakteryzujących się wysoką wytrzymałością, zdolnych do pracy w agresywnym środowisku (łuki silnika, łopatki turbin). Ważnym aspektem przy produkcji takich stopów jest również aspekt ekonomiczny oraz próba zastąpienia drogich materiałów (np. stopów tytanu) znacznie tańszymi i łatwo dostępnymi zamiennikami jakimi są stopy aluminium. Prace prowadzone nad otrzymywaniem nowych stopów poparte są kompleksowymi badaniami mikrostrukturalnymi, które mają na celu nie tylko scharakteryzowanie materiału, ale również analizę zachodzących przemian fazowych, konieczną do zrozumienia mechanizmu oddziaływania fazy umacniającej i osnowy - a w konsekwencji do umiejętności sterowania własnościami otrzymywanych stopów.

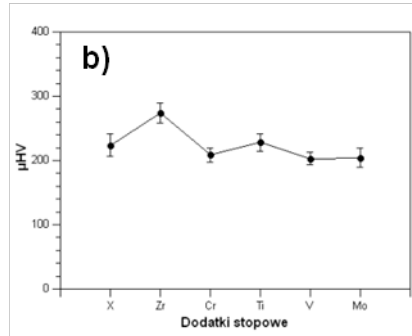
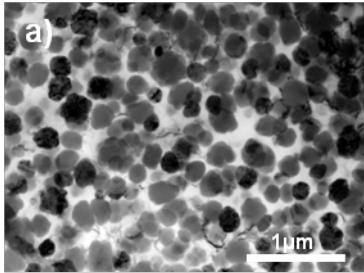
Konwencjonalne metody otrzymania stopów aluminium pozwalają na uzyskanie materiałów, których granica wytrzymałości na rozciąganie mieści się w zakresie 500-600 MPa, a maksymalna temperatura pracy wynosi zwykle 200 °C. W celu uzyskania lepszych parametrów, konieczne jest poszukiwanie nowych metod ich otrzymywania. Jedną z nich jest wykorzystanie nowoczesnej techniki szybkiej krystalizacji, do której należy między innymi metoda *melt-spinning*. W metodzie tej ciekły metal jest wypychany pod ciśnieniem na obracający się, miedziany walec. W efekcie stop otrzymywany jest w postaci cienkich taśm o grubości 20-100 μm. Zastosowanie tej metody do produkcji stopów aluminium prowadzi do wzrostu rozpuszczalności dodatków stopowych w osnowie aluminiowej oraz do tworzenia się faz metastabilnych, w tym faz o strukturze kwazikrystalicznej. Cząstki kwazikrystaliczne o unikalnej strukturze i właściwościach mechanicznych należą do interesujących obiektów badawczych. Cechuje je bardzo wysoka twardość, odporność na korozję oraz niski współczynnik tarcia – czyli własności szczególnie interesujące z punktu widzenia zastosowań przemysłowych. Dowodem na niezwyklej potencjał badawczy kwazikrystalów może być otrzymanie z ich

udziałem jednej z najwytrzymalszych rodzajów stali produkowanej przez szwedzką firmę AB Sandvik Steel – stali Sandvik Nanoflex™. Stale te są wykorzystywane do produkcji narzędzi chirurgicznych, a także sprzętu sportowego.

Warstwami o strukturze kwazikrystalicznej pokrywa się także skrzydła i korpusy samolotów oraz łopatki turbin silników. W przypadku stopów lekkich na bazie aluminium dostępne dane literaturowe wskazują, że szybka krystalizacja jest obiecującą metodą, która może być wykorzystana do otrzymywania stopów zawierających w swej strukturze cząstki kwazikrystaliczne.

Stopy aluminium produkowane metodą szybkiej krystalizacji z dodatkiem metali przejściowych zawierające cząstki kwazikrystaliczne jako fazę wzmacniającą wykazują obiecujące właściwości mechaniczne, zwłaszcza wysoką twardość w połączeniu ze stosunkowo dobrą plastycznością [1, 2]. Mikrostruktura tych stopów składa się z twardych, jednorodnie rozłożonych, sferycznych cząstek kwazikrystalicznych o rozmiarach nanometrycznych, osadzonych w miękkiej osnowie aluminiowej. Dodatkowo stopy te wykazują dobre własności mechaniczne w podwyższonych temperaturach. Stopy kwazikrystaliczne na bazie układu Al-Fe-Cr wykazują lepsze własności wytrzymałościowe od stopów komercyjnych w szerokim zakresie temperatur. Dla tych materiałów wytrzymałość na rozciąganie wynosi 250 MPa w temperaturze 350 °C [3].

Z dotychczasowych badań wynika, że stop na bazie układu Al-Mn-Fe wykazuje bardzo dobre właściwości mechaniczne i posiada wytrzymałość na zerwanie równą 1250 MPa [4]. Jednakże jego stabilność termiczna jest najniższa wśród grupy stopów kwazikrystalicznych opartych na układzie Al- metal przejściowy. Dlatego też celem prowadzonych badań jest zwiększenie stabilności termicznej tych stopów poprzez wprowadzenie dodatków stopowych z grupy metali przejściowych o wysokiej temperaturze topnienia i niskim współczynniku dyfuzji w aluminium takich jak: Ti, Zr, Hf, Cr, V, Mo i W. Zwiększona stabilność stopu pozwoli na zachowanie jego właściwości mechanicznych w szerszym zakresie temperatur (powyżej 300°C). Prowadzone do tej pory prace pozwoliły na otrzymanie wieloskładnikowych stopów zawierających ponad 90 % aluminium, stabilnych termicznie do temperatury 350°C, o dużej twardości w zakresie od 200 do 300 HV.



- a) Mikrostruktura otrzymanych taśm zawierających sferyczne cząstki kwazikrystaliczne o wielkości poniżej 200 nm otoczone przez osnowę aluminium,
- b) Wykres wartości mikrotwardości dla stopu na bazie Al-Mn-Fe w zależności od użytych dodatków stopowych.

Literatura:

1. A. Inoue, H. Kimura, *Mat. Sci. and Eng. A* 286 (2000) 1.
2. A. Inoue, H. Kimura, S. Yamamura, *Met. Mater. Int.* 9 (2003) 527.
3. M. Galano, F. Audebert, A. G. Escorial, I.C. Stone, B. Cantor, *Acta Mater.* 57 (2009) 5120.
4. A. Inoue, H. Kimura, K. Sasamori, T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM* 37 (1996) 1287.



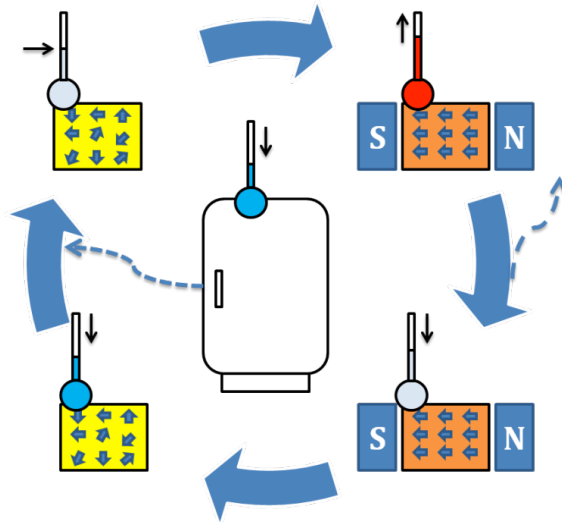
**FERROMAGNETYCZNE STOPY Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU DO  
ZASTOSOWAŃ W INNOWACYJNYCH „ZIELONYCH”  
TECHNOLOGIACH CHŁODZENIA**

Paweł Czaja, Aleksandra Kolano-Burian, Wojciech Maziarz

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk  
ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

Dzisiaj trudno sobie wyobrazić by współczesna cywilizacja mogła obyć się bez technologii chłodniczych, popularnie reprezentowanych przez spotykaną w niemal każdym domu lodówkę. Od zdolności zapewnienia odpowiednich warunków temperatury zależą takie fundamentalne sfery życia jak bezpieczeństwo żywności, higiena i komfort pracy oraz podróży (klimatyzacja) czy przechowywanie materiałów medycznych np. szczepionek, narządów do transplantacji itp. O tym jak ważną częścią gospodarki jest chłodnictwo świadczy to, że w skali globalnej aż 15% ogólnego zużycia energii przypada na rozmaite urządzenia związane z chłodzeniem (lodówki, zamrażarki, klimatyzatory), a w Stanach Zjednoczonych jest to nawet 34% ogólnego zapotrzebowania na energię elektryczną. Jednak stosowane powszechnie konwencjonalne technologie chłodnicze, oparte na zjawisku sprężania i rozprężania gazów, są niezmiernie uciążliwe dla środowiska. Z jednej strony bowiem wykorzystują one gazy odpowiedzialne za zmniejszanie się powłoki ozonowej i powstawanie efektu cieplarnianego (CFCs, HCFCs). Z drugiej strony wydajność tego typu technologii nie przekracza 40%, co wzięwszy pod uwagę olbrzymią ilość zużywanej przez nie energii ma zasadnicze znaczenie. Dodatkowym czynnikiem jest tu wyczerpywanie się paliw kopalnych i emisja gazów cieplarnianych (CO<sub>2</sub>) związanych z produkcją samej energii elektrycznej. Z tych względów należy dążyć do jej jak najbardziej racjonalnego wykorzystania. Temu dążeniu sprzyja poszukiwanie alternatywnych, wydajniejszych i przyjaźniejszych dla środowiska technologii, zdolnych zastąpić te tradycyjne. Jest to w zgodzie z postawieniami Protokołu Montrealskiego i Traktatów z Tokio, zobowiązujących sygnatariuszy do ograniczenia emisji substancji uszczuplających powłokę ozonową i szkodliwych dla środowiska. Także podobne, proekologiczne restrykcje wprowadzane przez Unię Europejską i rządy krajów członkowskich obrazują jak poważny jest to problem i jak wielkie wyzwanie stanowi dla całej międzynarodowej społeczności.

Wśród innowacyjnych technologii mogących zastąpić konwencjonalne chłodziarki sprężarkowe na plan pierwszy wysuwają się technologie pracujące w oparciu o efekt magnetokaloryczny.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie pracy lodówki magnetycznej wykorzystującej efekt magnetokaloryczny (Ref. E. Bruck et al. Journal of Magnetsim and Magnetic Materials 310 (2007) 2793).

Zjawisko to, odkryte po raz pierwszy w żelazie przez Emila Warburga (1881), polega na samonagrzewaniu się materiału w obecności pola magnetycznego. Usunięcie pola powoduje obniżanie temperatury. Jest to związane z porządkowaniem i rozporządkowywaniem się momentów magnetycznych, co schematycznie zaprezentowano na rys. 1. Efekt magnetokaloryczny wyraża się ilościowo poprzez wielkość izotermicznej zmiany entropii  $\Delta S_{iso}$  lub adiabaticznej zmiany temperatury  $\Delta T_{ad}$ , występujących wskutek przykładania i odejmowania pola magnetycznego. Tłumaczy się to tym, że w obecności pola magnetycznego, przyłożonego w warunkach izotermicznych, materiały paramagnetyczne i miękkie ferromagnetyki wydzielają ciepło, na skutek czego ich entropia magnetyczna maleje; analogicznie odejmowanie pola w tych samych izotermicznych warunkach sprawia, że materiały tego typu pochłaniają ciepło a ich entropia magnetyczna rośnie. Z kolei w warunkach pola magnetycznego stosowanego adiabaticznie, tzn. bez wymiany ciepła w układzie zamkniętym, na skutek porównywalnych zmian w orientacji momentów magnetycznych, temperatura ciała wzrasta lub zmniejsza się w zależności ode tego czy pole jest przykładane czy odejmowane. Wydajność prototypów urządzeń wykorzystujących to zjawisko sięga 60% i co więcej, nie wymagają one stosowania gazów cieplarnianych, a tym samym znacząco minimalizują szkodliwy wpływ na środowisko. W 1976 roku Brown doniósł o skonstruowaniu przez siebie prototypu takiego urządzenia pracującego

w temperaturze pokojowej. Pokazał tym samym, że chłodzenie magnetyczne jest możliwe w takich warunkach. W 2001 roku Astronautics Corporation of America zademonstrowało pierwszą w świecie lodówkę magnetyczną chłodzącą z powodzeniem w temperaturze pokojowej.

W rozwoju tego typu technologii magnetycznych, kluczowy jest dobór odpowiednich materiałów, których charakterystyki zmian entropii magnetycznej i strukturalnej osiągają wartości mogące przybliżyć ich zastosowanie w praktyce. Wśród materiałów tego rodzaju na szczególną uwagę zasługują stopy Heuslera. Są to stopy na bazie związków międzymetalicznych o ogólnym wzorze Ni-Mn-(Ga, In, Sn). Cechują się one występowaniem konwencjonalnego i odwrotnego efektu magnetokalorycznego, związanych z przemianą martenzytyczną i uwarunkowanych kierunkiem transformacji magneto-strukturalnej materiału. Ta ostatnia jest istotną właściwością tych materiałów polegającą na możliwości sprzężenia przemiany martenzytycznej z przemianą magnetyczną, dzięki czemu zmiany entropii osiągają wyższe wartości, a tym samym potencjał chłodniczy ulega zwiększeniu. Można tego dokonać poprzez sterowanie temperaturami obu przemian, strukturalnej i magnetycznej, gdyż obie te temperatury w stopach na bazie stopów Heuslera są szczególnie wrażliwe, i to w szerokim zakresie, na zmiany składu, modyfikację mikrostruktury oraz zmiany stopnia uporządkowania atomowego. Sterowanie tymi parametrami, pozwala na uzyskanie efektu sprzężenia struktury i magnetyzmu. Zagadnienia te odnoszące się do projektowania materiałów o sprzężonej przemianie magnetyczno-strukturalnej zachodzącej w temperaturze pokojowej i gigantycznym efekcie magnetokalorycznym, stanowią treść prac badawczych realizowanych w IMIM PAN. Prace obejmują wytwarzanie materiałów różnymi technologiami, sterowanie składem, obróbkę cieplną, wszechstronną charakterystykę materiałów w aspekcie ich właściwości magnetycznych i mikrostrukturalnych. Te ostatnie zasługują na specjalne podkreślenie, gdyż IMIM PAN cieszy się zasłużoną renomą eksperta w tej dziedzinie.

Literatura:

1. W. Maziarz, J. Dutkiewicz, R. Wróblewski, M. Leonowicz, *Solid State Phenom.*, 154 (2009).
2. W. Maziarz, P. Czaja, M. Faryna, T. Czeppe, A. Góral, J. Dutkiewicz; *Solid State Phenom.*, in print.

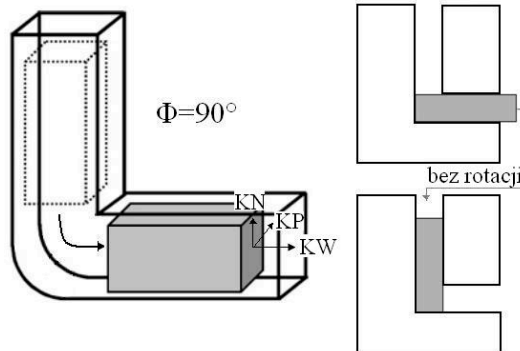
## WPLYW CYRKONU I SKANDU NA ZMIANY MIKROSTRUKTURY I TEKSTURY W SILNIE ODKSZTAŁCONYCH STOPACH ALUMINIUM

Jagoda Poplewska, Henryk Paul

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk  
ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

Aluminium i jego stopy mają szerokie zastosowanie w gospodarce. Jest to pierwiastek lekki, odporny na korozję i charakteryzuje się korzystnym stosunkiem wytrzymałości i plastyczności. Jednakże jego parametry wytrzymałościowe są niekiedy niewystarczające i dużo niższe w stosunku do np. stali, co wyklucza go z wielu zastosowań. Podniesienie jego właściwości mechanicznych jest możliwe na drodze rozdrobnienia mikrostruktury. Przekształcenie materiałów o ‘konwencjonalnej’ wielkości ziarna w ich odpowiedniki o strukturze ultra- bądź nano-krystalicznej jest możliwe np. poprzez zadanie dużych odkształceń plastycznych. Od ponad dwóch dekad prowadzone są intensywne badania na ten temat.

Jedną z najpopularniejszych metod intensywnego odkształcenia plastycznego - SPD (ang. *Severe Plastic Deformation*) jest ECAP (ang. *Equal Channel Angular Pressing*). Metoda przetwarzania materiałów drogą wyciskania w matrycy kątowej ECAP polega na wielokrotnym przeciskaniu materiału przez kanał kątowy według zadanego schematu odkształcenia,



Schemat wyciskania w matrycy ECAP według drogi A. Pokazano sposób usytuowania próbki względem układu odniesienia, gdzie: KN – kierunek normalny, KP – kierunek poprzeczny, KW – kierunek wyciskania równoległy do kierunku walcowania blachy

co powoduje kumulację odkształcenia oraz w konsekwencji silne rozdrobnienie struktury. Uzyskany w ten sposób materiał, o strukturze silnie spłaszczonych ziaren, charakteryzuje się znacznie podwyższonymi właściwościami mechanicznymi, a także obniżonymi właściwościami plastycznymi.

Z praktycznego punktu widzenia ważnym jest, aby ta silnie rozdrobniona struktura była ‘stabilna temperaturowo’, tj. jej rozmiary nie zmieniały się zasadniczo po procesie rekrytalizacji i dalszych etapach przeróbki plastycznej. Drugą ważną cechą tej struktury powinna być jej duża skłonność do globularyzacji, tj. procesu związanego z przemianą struktury silnie wydłużonych (spłaszczonych) ziaren w ziarna o kształcie zbliżonym do kulistego (ale przy zachowaniu ich małego rozmiaru). Te dwa aspekty zachowania się materiałów przetworzonych technikami SPD są szczególnie intensywnie badane w ostatnich latach.

Energia odkształcenia plastycznego zmagazynowana podczas procesu kształtowania (lub przetwarzania) materiałów metalicznych jest siłą napędową do zajścia procesu rekrytalizacji. Szczególnie dotyczy to materiałów przetwarzanych technikami SPD, gdzie dochodzi do ekstremalnie silnej kumulacji odkształcenia. Ultra-drobnoziarnista mikrostruktura (w zakresie mikro- lub nano-metrycznym) jest relatywnie ze względu na wysokie właściwości wytrzymałościowe przy zachowaniu relatywnie dużej plastyczności. Jeśli zatem wytworzona struktura nie wykazuje ‘odporności’ na wpływ temperatury, dochodzi wówczas do rozrostu ziarna, co skutkuje spadkiem korzystnej kombinacji właściwości mechanicznych. Stąd też opis zachowania się materiałów w podwyższonych temperaturach jest kluczowy dla możliwości przewidywania zmian we właściwościach mechanicznych.

Celem realizowanej pracy doktorskiej jest analiza zmian w obrazie mikrostruktury i tekstury, zarówno po odkształceniu jak i po procesie rekrytalizacji, dla wybranych stopów aluminium przetworzonych metodą wyciskania w matrycy równokątowej w 6-ciu przepustach, według schematu A (próbka nie ulega rotacji pomiędzy poszczególnymi przepustami). Materiałem wyjściowym jest stop aluminium AA1050. Badania rekrytalizacji prowadzone są dla 1-godzinnego wyżarzania w zakresie temperatur 100 °C – 400 °C. Do analizy wykorzystywane są pomiary EBSD (ang. *elektron backscattered diffraction*) uzyskiwane z wysokorozdzielczym mikroskopie skaningowym (Quanta 3D FEG SEM).

Badania te zmierzają do wyjaśnienia mechanizmów odpowiedzialnych za proces odkształcenia oraz także za proces przemiany tekstury przy ‘przejściu’ do stanu zrekrystalizowanego. Jest to szczególnie istotne nie tylko z punktu widzenia poznawczego, ale i technologicznego, gdyż wpływa to nie tylko na właściwości struktury materiału zrekrystalizowanego, ale także na możliwości przewidywania zmian teksturowych, jakie następują w procesach odnowy struktury.

Powyższe badania zmierzają także do opracowania technologii wytworzenia stabilnej temperaturowo struktury o ultra drobnym ziarnie. Otwiera to nowe możliwości zastosowania wynikające ze zwiększonej wytrzymałości przy

niepogorszonej znacząco plastyczności. Silny nacisk położony jest na znalezienie warunków sprzyjających stabilności temperaturowej uzyskanych nanostruktur czyli oporu przed rozrostem ziarna w podwyższonych temperaturach.

## POPRAWA WŁAŚCIWOŚCI KONSTRUKCYJNYCH STOPÓW MAGNEZU - ZNACZENIE MIKROSTRUKTURY

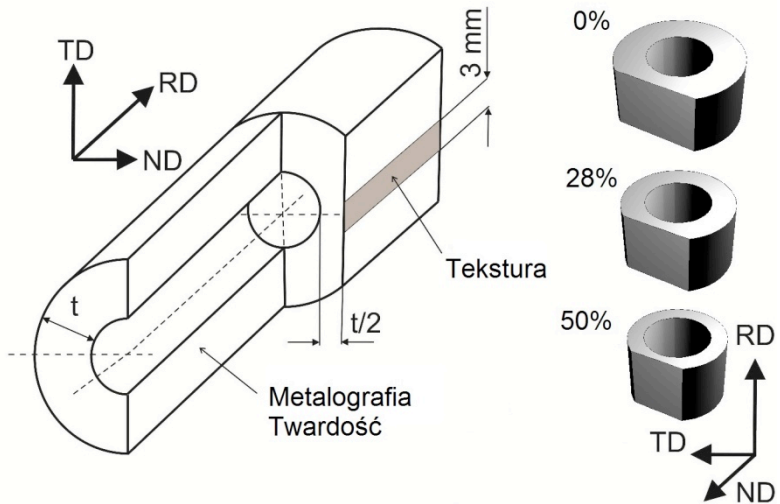
Piotr Drzymała, Anna Korneva, Bogusz Kania, Jan Bonarski

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk  
ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

Innowacyjne rozwiązania w dziedzinie inżynierii materiałowej wspierają ideę zrównoważonego rozwoju, dostarczając nowych, energooszczędnych materiałów o podwyższonych właściwościach mechanicznych. Z punktu widzenia inżynierii materiałowej najważniejszym wskaźnikiem określającym użyteczność danego stopu metalu, jest stosunek jego granicy plastyczności do gęstości właściwej. Porównania tego wskaźnika należy jednak dokonać przy uwzględnieniu charakteru i kierunku obciążeń, na jakie będzie narażony dany wyrób, względem anizotropii materiału, która jest rezultatem historii procesu produkcyjnego. Obniżenie masy konstrukcji można osiągnąć albo poprzez udoskonalanie właściwości powszechnie stosowanych stopów żelaza i aluminium oraz ich obróbki albo, w sposób bardziej radykalny, rezygnując z tradycyjnych materiałów na rzecz stopów metali na bazie magnezu. Magnez jest najlżejszym pierwiastkiem metalicznym o wysokich własnościach mechanicznych i względnie niskiej reaktywności. Charakteryzuje się niską temperaturą topnienia i doskonałą zdolnością do tłumienia drgań. Czynnikiem sprzyjającymi rozwojowi zastosowań stopów magnezu są ponadto powszechność występowania magnezu w skorupie ziemskiej, brak szkodliwości oddziaływania na środowisko. Jednak produkcja i wdrażanie wyrobów ze stopów magnezu wciąż napotyka wiele przeszkód, które związane są przede wszystkim z łatwopalnością tego metalu w stanie ciekłym oraz niską plastycznością w temperaturze pokojowej.

Magnez krystalizuje w silnie anizotropowej strukturze heksagonalnej, w której dominuje poślizg bazalny i pryzmatyczny oraz bliźniakowanie ze względu na mniejsze wymagane wartości naprężeń ścinających niż w przypadku aktywacji poślizgu piramidального. Bazalny i piramidalny rodzaj poślizgu posiada po dwa liniowo niezależne systemy poślizgu, co wraz z polarnym mechanizmem bliźniakowania daje 4.5 niezależnych systemów poślizgu. Aby otrzymać jednorodne odkształcenie, zgodnie z kryterium Taylora, wymaganych jest co najmniej pięć niezależnych systemów poślizgu. Ze względu na wzrost krytycznych naprężeń ścinających wszystkich systemów poślizgu ze spadkiem temperatury, obróbka plastyczna na zimno komercyjnych stopów magnezu jest utrudniona i niesie ze sobą ryzyko akumulacji dużych wartości naprężeń, mających istotny wpływ na właściwości materiału. Orientacja i wartości szczytkowych naprężeń, mogą wywierać destruktywny lub korzystny wpływ na właściwości próbki, w zależności od kierunku działania zewnętrznych obciążeń. Naprężenia te mogą się także

kumulować w wyniku cyklicznych obciążeń pogarszając właściwości zmęczeniowe wyrobu. Z kolei zapewniające większą relaksację naprężeń konwencjonalne metody przeróbki plastycznej, prowadzone w podwyższonej temperaturze (około 300 °C) sprzyjają procesowi zdrowienia oraz dynamicznej rekryształacji, a w konsekwencji utracie korzystnych efektów umocnienia mikrostruktury. Dlatego nadal poszukuje się takich metod obróbki stopów magnezu, które pozwoliłaby na kontrolowane ulepszenie ich właściwości mechanicznych, związanych z mikrostrukturalnymi efektami umocnienia.



Schemat orientacji układu, redukcji przekroju rury i przygotowania próbek

Przedmiotem badań była rura ze stopu magnezu AZ31 po wyciskaniu na gorąco oraz w stanie walcowanym. W pracy przedstawiono wyniki badań mikrostruktury i tekstury opisanej w oparciu o figury biegunowe zarejestrowane techniką dyfrakcji rentgenowskiej. Badane zmiany mikrostruktury wywołane zostały walcowaniem rury z zastosowaniem zróżnicowanego stopnia zgniotu (odpowiednio 0, 28, 51%). Wykorzystano metodę walcowania pielgrzymowego na zimno (200°C) z ruchomym trzpieniem. Próbki do badań tekstury pobrano ze środkowej części ścianki rury po w/w zgniotach. Dokonano oceny morfologii i wielkości ziarna na zglądach poprzecznych do osi rury. Uzyskano uplastycznienie trudno odkształcalnego materiału, którego efektem jest umocnienie stopu, a obserwowane



zmiany tekstury w funkcji zgniotu odzwierciedliły przeobrażenia przestrzennej organizacji mikrostruktury podczas odkształcenia.

W celu określenia rodzaju i wielkości naprężeń szczątkowych w stanie wyjściowym oraz odkształconym zastosowano dyfrakcję rentgenowską. Pomiar naprężeń i tekstury wykonano na bocznej powierzchni rur, ale ze względu na warunki geometryczne, najbardziej wiarygodny wynik wartości naprężeń otrzymano dla położenia osi rur w płaszczyźnie dyfrakcji. Trudnością w analizie odkształceń metodą  $\sin^2\Psi$  okazała się zróżnicowana tekstura w obu próbkach. Sporządzono funkcje rozkładu orientacji dla obu próbek oraz wyliczono na ich podstawie dyfrakcyjne stałe sprężyste. Naprężenia szczątkowe obliczono w oparciu o założenia modelu Reussa.

Literatura:

1. M. M. Avedesian, H. Baker, Magnesium and Magnesium Alloys, ASM International, 1999.
2. S. R. Agnew, Ö. Duygulu, IJP 21 (2005) 1161.
3. A. Baczmanski, K. Wierzbanski, W. G. Haije, R. B. Helmholtz, G. Ekambaranathan, Cryst. Res. Technol. 28 (1993) 229.

## **KOMERCYJNIE CZYSTY TYTAN UMACNIANY W ZŁOŻONYM PROCESIE ODKSZTAŁCENIA DO ZASTOSOWAŃ W PRODUKCJI IMPLANTÓW DENTYSTYCZNYCH**

Jakub Kawałko, Magdalena Bieda, Krzysztof Sztwiertnia

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk  
ul Reymonta 25, 30-059 Kraków

Tytan tradycyjnie kojarzony jest z przemysłem lotniczym ze względu na jego wysoki stosunek wytrzymałości mechanicznej do masy. Około 50% produkowanego obecnie tytanu wykorzystywane jest właśnie w lotnictwie, jako materiał konstrukcyjny pozwalający na redukcję masy i tym samym oszczędność paliwa. Inną gałąź zastosowań tytanu wykorzystuje jego właściwości fizykochemiczne – ze względu na doskonałą odporność na korozję stosowany jest szeroko w przemyśle chemicznym. Połączenie wymienionych cech, wraz z szeregiem dodatkowych: niskim przewodnictwem elektrycznym i cieplnym oraz biogodnością i zdolnością do osseointegracji (formowanie trwałego połączenia pomiędzy powierzchnią tytanu a tkanką kostną) sprawia, że tytan jest idealnym materiałem biomedycznym w szczególności do zastosowań na implanty kostne. Ostatnie lata przyniosły znaczny rozwój badań nad tytanem do zastosowań biomedycznych i obecnie jest on coraz szerzej wykorzystywany w medycynie i stomatologii [1].

W pracy prowadzone są badania materiałowe dotyczące tytanu, z uwzględnieniem zaawansowanych metod obróbki i wytwarzania. Głównym zagadnieniem jest umacnianie komercyjnie czystego tytanu metodą formowania KoBo. Podjęta tematyka umotywowana jest poszukiwaniem biokompatybilnego materiału o właściwościach mechanicznych spełniające założenia projektu nowego typu implantu dentystycznego. Zaproponowany implanto-dystraktor jest nowatorskim podejściem do problemu leczenia ubytków zębowych, gdyż jego założenia konstrukcyjne uwzględniają występującą często konieczność odbudowy kości pacjenta w celu zapewnienia odpowiedniej wytrzymałości systemu kość-implant. Konstrukcja implanto-dystraktora została zaprojektowana tak, aby możliwe było połączenie procesu osteogenezy dystrakcyjnej (odbudowy pod wpływem rozciągania) kości z jednoczesną implantacją. Po zakończeniu etapu dystrakcji - odbudowy kości to samo urządzenie staje się implantem protetycznym. Ze względu na skomplikowaną i złożoną konstrukcję proponowanego wszczepu właściwości mechaniczne materiału konstrukcyjnego powinny być zwiększone w stosunku do materiałów stosowanych dotychczas w implantach.

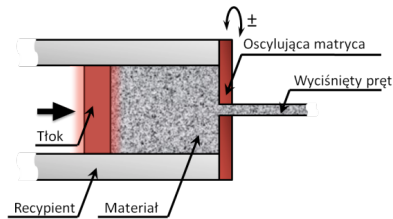
Dla większości zastosowań konstrukcyjnych wytrzymałość mechaniczna czystego tytanu nie jest wystarczająca i dlatego powszechnie stosuje się stop Ti-6Al-4V. Stop ten osiąga lepsze właściwości mechaniczne w porównaniu do czystego

tytanu dzięki jego dwufazowej strukturze, w skład której wchodzi heksagonalna faza  $\alpha$  i stabilna faza regularna przestrzennie centrowana  $\beta$ . Zastosowanie składników stopowych: aluminium i wanadu w materiale biomedycznym niesie ze sobą znaczne ryzyko związane z uwalnianiem jonów tych pierwiastków do organizmu podczas długiego okresu funkcjonowania implantu. Powiązanie glinu z występowaniem choroby Alzheimer'a oraz toksyczny charakter wanadu, zmuszają do poszukiwania materiałów bez dodatków tych i innych szkodliwych składników stopowych.

Jednym z mechanizmów pozwalających na zwiększanie wytrzymałości mechanicznej materiału, bez konieczności dodawania pierwiastków stopowych jest umacnianie przez rozdrobnienie mikrostruktury. W wyniku zastosowania metod intensywnego odkształcenia plastycznego (ang. SPD - *Severe Plastic Deformation*) w materiale powstaje duża liczba defektów krystalicznych np. granic międzyziarnowych. Wraz ze wzrostem liczby granic maleją średnie wielkości ziaren (nawet do rozmiarów nanometrycznych), co pociąga za sobą wzrost wytrzymałości mechanicznej zgodnie z zależnością Halla – Petcha.

Metodami wykorzystanymi dotychczas do rozdrabniania mikrostruktury komercyjnie czystego (bez dodatków aluminium i wanadu) tytanu są: wyciskanie w kanale kątowym (ang. ECAP – *Equal Channel Angular Pressing*) oraz wyciskanie hydrostatyczne (ang. HE – *Hydrostatic Extrusion*). Metody te prowadzą do znacznego wzrostu wytrzymałości mechanicznej, dorównującej lub przekraczającej wytrzymałość stopu Ti-6Al-4V. Poza poprawą właściwości mechanicznych otrzymanie nanokrystalicznego tytanu prowadzi także do zwiększonej biokompatybilności. Badania wskazują, że populacja fibroblastów – komórek tkanki kostnej namnaża się szybciej na powierzchni tytanu nanokrystalicznego w porównaniu do tytanu klasycznie walcowanego na gorąco. Wymienione metody są procesami wieloetapowymi i złożonymi. W przypadku ECAP do umocnienia tytanu stosuje się 8 przepustów oraz dodatkową obróbkę termomechaniczną. W przypadku HE stosuje się nawet do 20 etapów wyciskania ze stopniowo zmniejszaną średnicą przekroju produktu.

Metoda KoBo [2,3] powstała z myślą o energooszczędnym formowaniu materiałów metalicznych. W metodzie tej siła potrzebna do odkształcenia materiału zredukowana jest poprzez zastosowanie złożonego schematu obciążeń. Ciągłe zmiany kierunku obciążeń podczas formowania materiału prowadzą do destabilizacji jego struktury dyslokacyjnej. W takim stanie w materiale nie powstają nowe dyslokacje oraz splątania i spiętrzenia dyslokacji, które w normalnym procesie prowadziłyby do umacniania materiału i zwiększania siły



Schemat wyciskania w metodzie KoBo

wyciskania. Zamiast tego materiał odkształca się poprzez heterogeniczne płynięcie lepko-plastyczne, umożliwiając wysokie stopnie przerobu w jednym kroku odkształcenia. Wyciskanie metodą KoBo łączy klasyczny proces wyciskania z oscylacyjnym skręcaniem matrycy (wokół osi wyciskania), co wymusza zmiany drogi odkształcenia z określoną oscylacjami częstością. Zmiany parametrów procesu (siłę wyciskania, temperaturę procesu, kąt i częstotliwość oscylacji matrycy oraz stopień przerobu) prowadzą do różnych kombinacji właściwości mechanicznych i rozdrobnienia ziarna. Metodę KoBo zastosowano z powodzeniem do kształtowania stali, stopów aluminium oraz metali o symetrii heksagonalnej takich jak stopy magnezu i wysokiej czystości cynk. Pierwsze próby odkształcenia komercyjnie czystego tytanu metodą KoBo potwierdzają możliwość uzyskania znacznego rozdrobnienia mikrostruktury i umocnienia materiału.

#### Literatura:

1. A. Palmquist, Omar O. M. ,Esposito M., J. Lausmaa, P. Thomsen, J. R. Soc. Interface, 7 (2010) 515.
2. A. Korbel, W. Bochniak, Patent EU Nr 0711210, Patent USA Nr 573959
3. M. Jaskowski, A. Brzostowicz, W. Bochniak, A. Korbel, K. Piela, Rudy i Metale Nieżelazne, 57 (2012) 437.

## NARZĘDZIA DO GEOMETRYCZNEJ CHARAKTERYZACJI GRANIC ZIAREN

Krzysztof Głowiński, Adam Morawiec

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk  
ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

Granice ziaren są nieodłącznym elementem polikrystalicznych ciał stałych. Charakter granic wpływa na szereg właściwości fizycznych i chemicznych materiałów, np. właściwości mechaniczne, przewodność cieplną i elektryczną, korozję, dyfuzję czy procesy rekrytalizacji. Najbardziej podstawową cechą granic jest ich geometria. Geometrię tę można opisać przy użyciu pięciu, tzw. makroskopowych parametrów granicy, tj. dezorientacji pomiędzy sąsiadującymi ziarnami oraz wektora jednostkowego prostopadłego do płaszczyzny granicy. Pomimo, iż znajomość samej geometrii jest niewystarczająca do kompletnej charakteryzacji granic i niezbędne jest przeprowadzenie badań również w skali atomowej, to pełne zrozumienie tej geometrii, z poprawnym uwzględnieniem symetrii krystalicznej, jest niezbędne do kontynuowania bardziej szczegółowych badań. O ile współczesne możliwości badania granic w skali atomowej są stosunkowo ograniczone, to dzięki ostatnim postępom w rozwoju technik służących do trójwymiarowego obrazowania mikrostruktury, np. dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD) połączonej ze ścienianiem jonowym lub tomografii wysokoenergetycznych promieni rentgenowskich możliwe jest określenie wszystkich pięciu makroskopowych parametrów dla statystycznie znaczących liczb granic. Uzyskiwane w ten sposób zbiory danych są wystarczająco duże do przeprowadzenia analiz ilościowych sieci granic ziaren. Aktualnie zbiory danych zawierają od kilku do kilkudziesięciu tysięcy ziaren. Cały czas trwają jednak prace nad systemami eksperymentalnymi, które będą w stanie dostarczać jeszcze większych ilości danych. Aby móc przeprowadzać analizy tego rodzaju danych w sposób kompleksowy i wydajny, niezbędne jest stworzenie dedykowanych programów komputerowych. Ponadto naszym celem jest dostarczenie narzędzi, które pozwolą na wykorzystanie technik trójwymiarowych, nie tylko do rejestracji mikrostruktur, ale także do pozyskiwania bardziej kompletnych charakterystyk mikrostruktury.

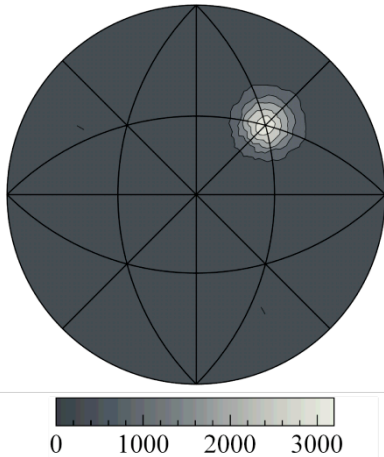
Mimo, iż na rynku dostępnych jest wiele programów służących do analizy danych pochodzących z EBSD (w tym z 3D-EBSD), np. komercyjny pakiet OIM Analysis (w którym zebrane dane mogą być wstępnie opracowane), pakiet MTEX (skupiający się na analizie tekstur) czy rozwijany od niedawna pakiet DREAM.3D (przy użyciu którego można m.in. zrekonstruować powierzchnię granic), to żaden z nich nie dostarcza funkcji pozwalających na wszechstronną analizę samych granic

międzyziarnowych. Naszym celem jest rozwój pakietu, który skupia się na analizie granic i wypełniłby tę lukę. Program tworzony jest w nowoczesnym obiektowym i przenośnym języku programowania, jakim jest Java. Dzięki zastosowaniu tej technologii można go uruchomić pod różnymi systemami operacyjnymi. Program testowany był przy użyciu systemów Windows i Linux. Oprócz implementacji zintegrowanych algorytmów bazujących na obliczeniach analitycznych i numerycznych, pakiet wyposażony został także w przyjazny interfejs użytkownika.

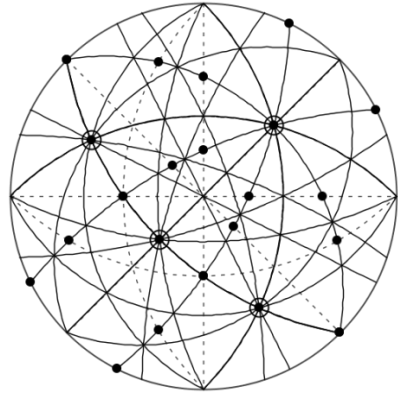
Szczegóły techniczne zastosowanych algorytmów można znaleźć w pracy [1]. W skrócie program zdolny jest analizować zarówno pojedyncze granice w bikryształach, jak i duże zbiory wielu granic. Program został zaprojektowany do analizy danych eksperymentalnych, które z reguły obarczone są błędami. Program potrafi określić podobieństwo danej granicy do granic o różnych typach specjalnej geometrii, np. nachylonych, skręconych, symetrycznych czy granic miejsc koincydentnych, a następnie rozpoznać, czy z zadaną tolerancją, dana granica może być zakwalifikowana do którejś z wyżej wymienionych grup. Dla zbiorów danych uzyskanych eksperymentalnie, pakiet umożliwia określenie częstości występowania geometrycznie charakterystycznych granic i weryfikację, czy w danej próbce obserwuje się odstępstwa w zawartości tych granic w porównaniu do przypadku granic losowych. W ten sposób można wykryć właściwości anizotropowe badanego materiału.

Innym podejściem do analizy zawartości granic w danej sieci jest obliczanie rozkładów granic ziaren. Metoda ta jest dość szeroko stosowana, a jej obszerny opis można znaleźć m.in. w pracy [2]. Rysunek 1 przedstawia przekrój dla dezorientacji ( $60^\circ$ ; [111]) przez taki przykładowy rozkład wyznaczony dla stopu niklu (dokładny opis materiału, jego obróbki i zebrania danych mikrostruktury został zawarty w [3]). Tego typu rozkłady mogą także być wyznaczane przy użyciu naszego programu. Pakiet pozwala na badanie materiałów o symetrii regularnej, heksagonalnej, tetragonalnej i rombowej.

Uwzględnienie wpływu symetrii krystalicznej jest niezwykle istotne w analizie granic ziaren. Rysunek 2 pokazuje katalog wszystkich granic nachylonych, skręconych i symetrycznych dla ustalonej dezorientacji ( $60^\circ$ ; [111]). Jeżeli uwzględni się wszystkie symetrycznie równoważne reprezentacje danej granicy, to okaże się, iż tych szczególnych granic jest znacznie więcej, niż wynika to wprost z definicji. Katalogi takie, jak przedstawione na Rys. 2., uzyskiwane przy użyciu naszego pakietu, mogą być bardzo użyteczne przy interpretacji przekrojów przez rozkłady granic wyznaczone dla danych doświadczalnych (Rys. 1.).



Rys. 1. Przekrój przez rozkład granic ziaren dla dezorientacji ( $60^\circ$ ;  $[111]$ ) dla stopu niklu (wyrażony poprzez wielokrotności rozkładu przypadkowego)



Rys. 2. Bieguny płaszczyzn (rzut stereograficzny) odpowiadające granicom nachylonym (linie), skręconym (punkty) i symetrycznym (kółka) dla dezorientacji ( $60^\circ$ ;  $[111]$ )

#### Literatura:

1. K. Glowinski, A. Morawiec, In: Proceedings of the 1st International Conference on 3D Materials Science, ed. by M. De Graef, H.F. Poulsen, A. Lewis, J. Simmons, G. Spanos, Wiley, (2012) 119.
2. G.S. Rohrer, D.M. Saylor, B.S. El-Dasher, B.L. Adams, A.D. Rollett, P. Wynblatt, Z. Metallkd. 95 (2004) 197.
3. M.A. Groeber, B.K. Haley, M.D. Uchic, D.M. Dimiduk, S. Ghosh, Mater. Charact. 57 (2006) 259.

**ZASTOSOWANIE SKANINGOWEJ MIKROSKOPII  
ELEKTRONOWEJ ORAZ WIĄZKI JONOWEJ DO BADAŃ  
MIKROSTRUKTURY MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH**

Piotr Bobrowski, Anna Sypień, Marek Faryna, Zbigniew Pędzich

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk  
ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej  
ul. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Skaningowa mikroskopia elektronowa opiera się na skanowaniu powierzchni próbki przez monoenergetyczną wiązkę elektronów. W przypadku mikroskopu znajdującego się na wyposażeniu IMIM PAN, wiązka elektronów jest wytwarzana przez źródło z termoemisją Schottky’ego, określane w literaturze jako FEG (ang. *Field Emission Gun*). Zapewnia ono wysoką rozdzielczość (skupienie wiązki w punkcie na powierzchni próbki), dużą intensywność (natężenie strumienia elektronów) oraz stabilność podczas dłuższych pomiarów. Mikroskop wyposażony jest w detektor elektronów wtórnych (ang. SE – *secondary electrons*), który jest wykorzystywany przy obrazowaniu topografii powierzchni próbki. Kontrast na obrazie jest skutkiem korzystnego lub niekorzystnego nachylenia powierzchni w danym punkcie względem detektora. Detektor elektronów wstecznie rozproszonych (ang. BSE – *backscattered electrons*) jest również wykorzystywany do obrazowania. Może on pracować w dwóch trybach: obrazowania topografii lub składu chemicznego. Kontrast wynikający z lokalnych różnic w składzie chemicznym jest skutkiem różnej intensywności procesów rozpraszania elastycznego w zależności od masy atomowej materiału próbki. Spektrometr promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (ang. EDS – *energy dispersive spectrometer*) umożliwia prowadzenie szybkich analiz lokalnego składu chemicznego. Zdolność rozdzielcza tej techniki jest zależna od rodzaju pierwiastków oraz energii wiązki elektronowej i wynosi ok. 1  $\mu\text{m}$ . Czas trwania pomiaru wynosi od kilku sekund, w przypadku analizy punktowej, do kilku godzin w przypadku rejestracji mapy rozkładu pierwiastków. Technika ta pozwala mierzyć stężenie pierwiastków występujących w ilości 1% wagowego. Spektrometr promieniowania rentgenowskiego z dyspersją długości fali (ang. WDS – *wavelength dispersive spectrometer*) pozwala na prowadzenie dokładniejszych badań niż EDS. Umożliwia on wykrywanie obecności pierwiastków występujących w stężeniach poniżej 1% wagowego. Dodatkowo, WDS charakteryzuje się większą spektralną zdolnością rozdzielczą, dzięki czemu możliwe jest rozróżnienie pierwiastków, które



sąsiadują ze sobą w układzie okresowym, co czasami bywa kłopotliwe w technice EDS.

System zmiennej próżni umożliwia prowadzenie badań materiałów, które nie przewodzą prądu elektrycznego takich jak ceramika lub niektóre polimery. Opiera się on na wprowadzeniu do komory mikroskopu niewielkich ilości molekuł gazu (najczęściej pary wodnej), który ma za zadanie zneutralizować ładunek elektryczny zgromadzony na powierzchni próbki pod wpływem oddziaływania wiązki elektronowej. Stosuje się go wtedy, gdy nie ma możliwości odprowadzenia ładunków poprzez uziemiony stolik goniometryczny oraz, gdy napylenie na powierzchnię próbki warstwy przewodzącej (węgla, platyny itp.) może utrudnić badania.

Część BSE, które normalnie ulegają rozproszeniu w pełnym zakresie kątowym, ulega ugięciu na płaszczyznach krystalicznych badanego materiału i opuszcza próbkę pod pewnymi określonymi kątami. Do detekcji tych elektronów wykorzystywana jest kamera CCD. Elektrony, które uległy dyfrakcji na płaszczyznach krystalograficznych wykreślają linie na ekranie kamery pokrytym luminoforem. Analiza obrazów dyfrakcyjnych pozwala na określenie lokalnej orientacji krystalograficznej materiału próbki. Technika ta jest wykorzystywana przy wyznaczaniu tekstur krystalograficznych, przy analizie kształtu i rozmiarów kryształitów, oraz kątów dezorientacji granic międzyziarnowych.

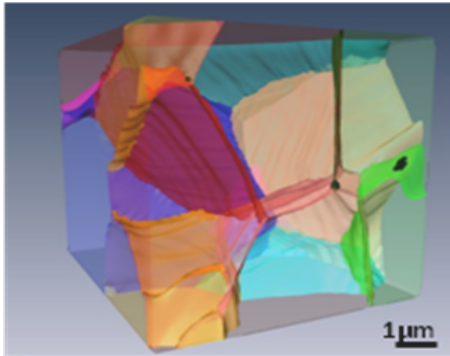
Działo jonowe (FIB) jest najczęściej wykorzystywane do precyzyjnego usuwania niewielkich ilości materiału. Prędkość ścieniania powierzchni zależy od energii i natężenia wiązki jonów, oraz od materiału próbki. Jednym z najpopularniejszych zastosowań naukowych jest przygotowywanie próbek w postaci cienkich folii do badań z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Od kilku lat, mikroskopy dwuwiazkowe (wyposażone w dwa rodzaje dział) są coraz częściej wykorzystywane do badań tomograficznych. Przy użyciu dział jonowego usuwane są kolejne cienkie warstwy materiału z powierzchni próbki. Następnie, rejestrowana jest mapa powierzchni z wykorzystaniem sygnałów pochodzących z różnych detektorów umieszczonych wewnątrz mikroskopu. W przypadku badań prowadzonych w IMIM PAN dominującą techniką jest 3D-EBSD, polegająca na połączeniu EBSD z wykonywaniem serii tomograficznych przekrojów przez próbkę. Następnie, z wykorzystaniem specjalistycznego oprogramowania, dokonywana jest trójwymiarowa rekonstrukcja mikrostruktury badanego materiału (Rys.1.). Jest to jedyna technika badawcza umożliwiająca uzyskanie pełnych informacji na temat makroskopowych parametrów granic międzyziarnowych, które są wykorzystywane dalej do ich statystycznego opisu.

Aktualnie badanym materiałem jest ceramika cyrkonowa z dodatkiem kilku procent wagowych tlenku itru. Domieszka ta pozwala na stabilizację fazy regularnej i tetragonalnej w temperaturze pokojowej. Tlenek cyrkonu jest wykorzystywany

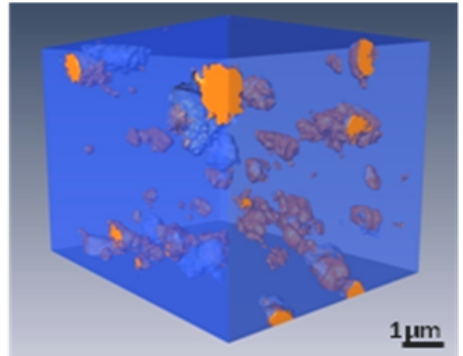
w przemyśle do produkcji czujników katalitycznych (np. sondy lambda w samochodach) oraz osłon termicznych. Proces wytwarzania gęstych spieków jest obecnie dobrze poznany i pozwala przygotowywać próbki o zadanym rozmiarze ziaren z niewielkim rozrzutem wielkości. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie materiału o parametrach optymalnych do prowadzenia badań związanych z granicami międzyziarnowymi.

Oprócz 3D-EBSD, możliwa jest również analiza składu chemicznego badanego materiału z wykorzystaniem techniki 3D-EDS. Opiera się ona na rejestrowaniu serii map rozmieszczenia pierwiastków chemicznych w materiale. Jest ona wykorzystywana, między innymi, do identyfikacji wydzieleni oraz badania rozmieszczenia różnych faz w materiałach wielofazowych (Rys.2.).

Mikroskopy dwuwiązkowe znalazły zastosowanie do badania budowy układów scalonych. W przypadku układów wielowarstwowych, działło jonowe umożliwia wykonanie przekroju przez układ lub odsłonięcie jego fragmentu. Następnie przy użyciu elektronów wykonywane są odpowiednie obserwacje i analizy. Dzięki takim urządzeniom, analiza defektów i wad produkcyjnych w elektronice została znacznie ułatwiona.



Rys.1. Mikrostruktura regularnego  $ZrO_2$ .  
Wymiary badanego obszaru:  $10 \times 10 \times 10 \mu m$ .



Rys.2. Wydzielenia Mg w osnowie Al.  
Wymiary badanego obszaru  $10 \times 10 \times 10 \mu m$ .