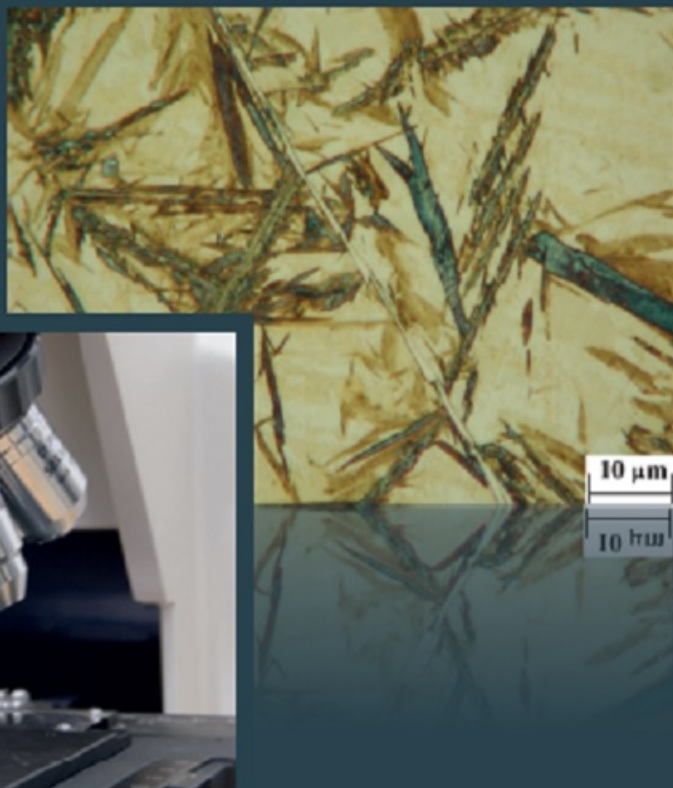


# Rozwiązania proekologiczne w zakresie produkcji

Ekoinnowacje w procesie produkcyjnym



Praca zbiorowa pod redakcją  
Janusza Mikuły

POLITECHNIKA KRAKOWSKA  
im. Tadeusza Kościuszki

ROZWIĄZANIA PROEKOLOGICZNE  
W ZAKRESIE PRODUKCJI

EKOINNOWACJE W PROCESIE PRODUKCYJNYM

Praca zbiorowa pod red. Janusza Mikuły

TOM 2



Kraków 2014

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO  
WYDAWNICTWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ  
Jan Kazior

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO  
WYDAWNICTW NAUKOWYCH  
Józef Gawlik

REDAKTOR SERII  
Wydział Mechaniczny  
Bogdan Bochenek

REDAKTOR NAUKOWY  
Janusz Mikuła

RECENZENCI  
Grzegorz Golański  
Andrzej T. Złoto

SEKRETARZ SEKCJI KSIĄŻKI NAUKOWEJ  
Barbara Korta-Wyrzycka

Opracowanie oraz druk książki finansowane ze środków  
Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach projektu:  
"Inżynieria Materiałowa – Inżynieria przyszłości"  
realizowanego w programie Operacyjnym Kapitał Ludzki  
UDA. POKL. 04.01.02-00-047/12

© Copyright by Politechnika Krakowska, Kraków 2014

ISBN 978-83-7242-768-7

Wydawnictwo PK, ul. Skarżyńskiego 1, 31-866 Kraków; tel.: 12 628 37 25, fax: 12 628 37 60  
e-mail: [wydawnictwo@pk.edu.pl](mailto:wydawnictwo@pk.edu.pl)  [www.wydawnictwo.pk.edu.pl](http://www.wydawnictwo.pk.edu.pl)  
Adres do korespondencji: ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

## Spis treści

Wprowadzenie .....	5
CZĘŚĆ 1	
Andrzej Sułkowski Rola i zadania przedsiębiorstw w zakresie środowiska w dobie powszechnego dążenia do zrównoważonego rozwoju .....	9
Andrzej Sułkowski Regulacje prawne w zakresie oddziaływania przedsiębiorstwa na środowisko naturalne .....	23
Janusz Walter Krzemowe ogniwa fotowoltaiczne – ekologiczne wytwarzanie energii elektrycznej .....	39
Janusz Walter Wykorzystanie nanomateriałów w barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych .....	51
Katarzyna Lichwa, Kamila Bachula, Kinga Korniejenko Wykorzystanie biomasy w produkcji energii elektrycznej .....	63
CZĘŚĆ 2	
Stanisław M. Pytel, Marcin Zaděcki Inżynieria wtrąceń niemetalicznych w niskowęglowych stalach konstrukcyjnych o polepszonej skrawalności .....	83
Krzysztof Miernik Rozwój stali konstrukcyjnych typu DP .....	99
Rafał Bogucki Rozwój stali konstrukcyjnych przeznaczonych na blachy grube .....	111
Rafał Bogucki Kształtowanie mikrostruktury i właściwości niskowęglowych stali konstrukcyjnych z dodatkiem miedzi .....	125
Joanna Bogucka, Rafał Bogucki Metody intensywne odkształceń plastycznych jako alternatywa dla tradycyjnych metod kształtowania wysokich właściwości mechanicznych .....	141



---

**CZĘŚĆ 3**

Dariusz Mierzwiński, Ryszard Moszumański Recykling i przetwórstwo odpadów z olejów technologicznych.....	161
Dariusz Mierzwiński, Ryszard Moszumański Ochrona środowiska naturalnego przez racjonalizację wykorzystania wód popłucznych w przemyśle maszynowym.....	177
Ryszard Moszumański, Dariusz Mierzwiński Minimalizacja odpadów z wybranych kąpeli galwanicznych .....	189
Krzysztof Miernik Lutowia bezołowiowe.....	203
Jerzy S. Kowalski, Stanisław Dobosz, Katarzyna Major-Gabryś Przegląd współczesnych materiałów formierskich z uwzględnieniem ich szkodliwości dla środowiska.....	215
Janusz Pobędza, Andrzej Sobczyk Ocena właściwości elementów siłowej hydrauliki wodnej z nowoczesnymi powłokami.....	235
Józef Kłaput Przyjazny środowisku i małoinwazyjny sposób badania właściwości mechanicznych ...	251

## Wprowadzenie

Podstawowe dokumenty strategiczne określające model rozwoju społeczno-gospodarczego Polski, w perspektywie kilkunastu lat wskazują, że fundamentem tego rozwoju musi być wysokie tempo wzrostu gospodarczego. Inwestycje są i będą nadal istotnie wspomagane przez napływ do Polski funduszy pomocowych z Unii Europejskiej. Wykorzystanie funduszy płynących z UE oznacza ukierunkowanie znacznej części nakładów inwestycyjnych finansowanych ze środków krajowych na zadania związane z poprawą infrastruktury oraz ochroną środowiska, a także poprawą warunków sanitarnych oraz bezpieczeństwa pracy i produktów.

Kluczowym zagadnieniem staje się możliwie najbardziej efektywne wydatkowanie dostępnych środków, prowadzące do uzyskania założonych efektów ekologicznych przy jednoczesnym wysokim stopniu rozwoju gospodarczego i społecznego. Cel ten możliwy będzie do osiągnięcia pod warunkiem pełnej koordynacji działań inwestycyjnych oraz dynamicznego wdrażania w polskich przedsiębiorstwach najlepszych dostępnych technik (BAT) oraz technologii innowacyjnych gwarantujących optymalizację nakładów inwestycyjnych przy zachowaniu długoletniej, bardzo wysokiej konkurencyjności tych przedsiębiorstw na wspólnym unijnym rynku. Bardzo istotnym zagadnieniem będzie w tym kontekście obniżenie energochłonności, materiałochłonności, wodochłonności i emisyjności produkcji. Niezbędna jest zmiana przestarzałych procesów produkcyjnych degradujących środowisko naturalne. W obecnej rzeczywistości gospodarczej zyskują na znaczeniu społeczne i ekologiczne funkcje przedsiębiorstwa, warunkuje to jego rozwój i przetrwanie w przyszłości.

Poważnym problemem polskiej gospodarki jest bardzo niska jej innowacyjność. Porównania europejskie wskazują, że w Polsce efekty działalności innowacyjnej, mierzone liczbą wniosków patentowych w przeliczeniu na jednego mieszkańca, są wielokrotnie (ponad 20 razy) niższe niż w najwyżej rozwiniętych regionach Unii Europejskiej. Badania wskazują, że polskie małe i średnie przedsiębiorstwa upatrują swojej konkurencyjności nie w zastosowaniu innowacji, lecz w obniżeniu kosztów. Konieczność zwiększenia innowacyjności polskiej gospodarki i przestawienie jej na tory gospodarki opartej na wiedzy jest warunkiem zwiększenia jej międzynarodowej konkurencyjności.

W książce przedstawiono 17 zróżnicowanych zagadnień rozwiązań proekologicznych z zakresu produkcji. Ze względu na różnorodność tematów zaprezentowanych w książce została ona podzielona na 3 części.

### Część I

1. Rola i zadania przedsiębiorstw w zakresie środowiska w dobie powszechnego dążenia do zrównoważonego rozwoju.
2. Regulacje prawne w zakresie oddziaływania przedsiębiorstwa na środowisko naturalne.
3. Krzemowe ogniwa fotowoltaiczne – ekologiczne wytwarzanie energii elektrycznej.
4. Wykorzystanie nanomateriałów w barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych.
5. Wykorzystanie biomasy w produkcji energii elektrycznej.

**Część 2**

1. Inżynieria wtrąceń niemetalicznych w niskowęglowych stalach konstrukcyjnych o poprawionej skrawalności.
2. Rozwój stali konstrukcyjnych typu DP.
3. Rozwój stali konstrukcyjnych przeznaczonych na blachy grube.
4. Kształtowanie mikrostruktury i własności niskowęglowych stali konstrukcyjnych z dodatkiem miedzi.
5. Metody intensywne odkształceń plastycznych jako alternatywa dla tradycyjnych metod kształtowania wysokich własności mechanicznych.

**Część 3.**

1. Recykling i przetwórstwo odpadów z olejów technologicznych.
2. Ochrona środowiska naturalnego poprzez racjonalizację wykorzystania wód popłucznych w przemyśle maszynowym.
3. Minimalizacja odpadów z wybranych kąpiel galwanicznych.
4. Lutowia bezołowiowe.
5. Przegląd współczesnych materiałów formierskich z uwzględnieniem ich szkodliwości dla środowiska.
6. Ocena właściwości elementów siłowej hydrauliki wodnej z nowoczesnymi powłokami.
7. Przyjazny środowisku i małoinwazyjny sposób badania właściwości mechanicznych.

Oddawana do rąk czytelników pozycja ma charakter monograficzny i w znacznej części jest oparta na oryginalnych pracach badawczych autorów. Książka adresowana jest do studentek/ów kierunku inżynieria materiałowa ostatnich lat, którzy chcą pogłębić swoją wiedzę w zakresie nowoczesnych proekologicznych innowacyjnych rozwiązań oraz inżynierów i managerów w zakładach przemysłowych.

*Janusz Mikula*

# CZEŚĆ 1



ANDRZEJ SUŁKOWSKI

ROLA I ZADANIA PRZEDSIĘBIORSTW W ZAKRESIE  
ŚRODOWISKA W DOBIE POWSZECHNEGO DĄŻENIA  
DO ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU

---

THE ROLES AND RESPONSIBILITIES OF CORPORATIONS  
IN ENVIRONMENTAL PROTECTION IN THE AGE OF THE  
UNIVERSAL PURSUIT OF SUSTAINABLE DEVELOPMENT

Streszczenie

W niniejszym opracowaniu zdefiniowano pojęcie i cele zrównoważonego rozwoju, omówiono genezę i rozwój nowej koncepcji działalności przedsiębiorstwa, znanej jako *Spoleczna odpowiedzialność biznesu*, w tym proekologiczne podejścia do misji i roli społecznej przedsiębiorstw, oraz zaprezentowano nową strategię działań na rzecz ochrony środowiska, rozwijaną i propagowaną pod nazwą *Czysta Produkcja*. Jako ostatni, choć równie ważny, prezentowany jest europejski System Ekozarządzania i Audytu EMAS.

*Słowa kluczowe: ochrona środowiska, ubezpieczenia ekologiczne, społeczna odpowiedzialność biznesu, Czysta Produkcja, EMAS*

Abstract

The following paper defines the concept and objectives of sustainable development and discusses the genesis and growth of a new business activity known as 'Corporate Social Responsibility'. The document presents the ecological approach to the mission and social role of enterprises, as well as a new strategy of environment protection, known as 'Clean Production'. Finally, it analyzes the Eco-Management and Audit Scheme also known as EMAS.

*Keywords: sustainable development, environmental protection, Corporate Social Responsibility, Cleaner Production, EMAS*

## 1. Wprowadzenie

Większość działań podejmowanych przez ludzi i organizacje, a szczególnie działalność jednostek gospodarczych, wywiera niekorzystny wpływ na środowisko. Granice dopuszczalne w tym względzie określają przepisy prawa. W tym przypadku to państwo wyznacza reguły, kontroluje, monitoruje i odpowiada za egzekwowanie przepisów prawa. Nie zawsze jednak zakazy i nakazy są wyłączną przyczyną dążenia przedsiębiorstwa do nieszkodzenia środowisku ponad dopuszczalne normy. Często dodatkowym, a nawet głównym bodźcem do ich nieprzekraczania są koszty, np. energii, opłat za korzystanie ze środowiska, akcyzy itp. W ostatnich latach w coraz większej mierze konsekwencje dla środowiska, będące następstwem funkcjonowania przedsiębiorstwa, zależą od świadomości i poczucia odpowiedzialności za los środowiska jego kadry kierowniczej, technologów i konstruktorów, pracowników nadzoru czy działu zarządzania jakością, a nawet pracowników najniższego szczebla. Chodzi w tym przypadku o bardzo różnicowane inicjatywy i działania wykraczające poza przymus prawny czy raczej ekonomiczne i poszukiwanie różnych sposobów ograniczania oddziaływania na środowisko. Przykładami tego typu przedsięwzięć mogą być np.: systematyczne wdrażanie nowych rozwiązań technicznych, organizacyjnych czy ekonomicznych minimalizujących szkodliwość dla środowiska prowadzonej działalności, np. przez ograniczenie zużycia surowców i materiałów, wprowadzanie rozwiązań o mniejszej energochłonności, korzystanie z energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych, ograniczanie ilości odpadów i szkodliwych substancji powstających w toku produkcji oraz ich odpowiednia utylizacja, odtwarzanie zasobów przyrodniczych zniszczonych w toku działalności, stosowanie opakowań wielokrotnego użytku i/lub biodegradowalnych, a także wiele innych, niekiedy pozornie drobnych działań pożytecznych dla środowiska. Takie podejście przedsiębiorstw wynikać może z różnych przesłanek, może opierać się na różnych podstawach formalnych i być wdrażane w oparciu o określone reguły dobrowolnie akceptowane przez przedsiębiorstwa w ramach różnego rodzaju porozumień. Poniżej przedstawiono główne z tych kwestii.

## 2. Koncepcja rozwoju zrównoważonego

Rozwój zrównoważony to nowa doktryna ekonomiczna rozwijana od lat sześćdziesiątych XX w., odnosząca się także do kilku innych dziedzin nauki i wiedzy. Koncepcja rozwoju zrównoważonego wymaga zachowania równowagi pomiędzy trzema obszarami – ekonomią, ekologią i etyką [1]. Samo kreślenie *rozwój zrównoważony* zostało zapożyczone z dziedziny leśnictwa, w której pojęcie to zastosowane zostało przez Hansa Carla von Carlowitza (1645–1714) dla oznaczenia sposobu gospodarowania lasem w ten sposób, że wycina się tylko tyle drzew, ile może w ich miejsce urosnąć, tak by las mógł nadal trwać i odbudować swoje zasoby.

Początki nowej koncepcji, nazwanej później koncepcją rozwoju zrównoważonego, przypadają na przełom lat 60. i 70. XX w. Przesłanką publicznej debaty na temat rozwoju gospodarczego i jego ograniczeń środowiskowych stał się raport tzw. Klubu Rzymskiego<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Organizacja międzynarodowa powstała w roku 1968, zrzeszająca naukowców, polityków i ludzi biznesu, zajmująca się badaniem zjawisk i procesów o decydującym znaczeniu dla przyszłości świata oraz opracowywaniem i publikowaniem raportów i innych materiałów na temat globalnych problemów, w tym z zakresu środowiska.

pn. Granice Wzrostu (ang. *Limits to Growth*), opublikowany w roku 1972. Problemy rozwoju gospodarczego i społecznego przy ograniczonych i stale malejących zasobach naturalnych stały się także przyczyną zwołania w roku 1972 w Sztokholmie Konferencji Narodów Zjednoczonych w Sprawie Środowiska Człowieka, w trakcie której stworzono podwaliny nowej koncepcji. Znalazła ona swój formalny wyraz, szczególnie w aspekcie politycznym, w raporcie, powołanej w roku 1983 przez sekretarza generalnego ONZ, Światowej Komisji ds. Środowiska i Rozwoju pod kierunkiem Gro Harlem Brundtland. Opracowanie tej Komisji w formie raportu pn. *Nasza wspólna przyszłość* (ang. *Our Common Future*), zwane często Raportem Brundtland, opublikowane zostało w roku 1989. Między innymi zawarta w nim została definicja rozwoju zrównoważonego, w której został on określony jako „Rozwój odpowiadający potrzebom dnia dzisiejszego, który nie ogranicza zdolności przyszłych pokoleń do zaspokajania własnych potrzeb”. Ta ogólna definicja została doprecyzowana w dokumentach Organizacji Narodów Zjednoczonych, stwierdzających, że „zrównoważony rozwój” to: „(...) rozwój, który zaspokaja podstawowe potrzeby wszystkich ludzi oraz zachowuje, chroni i przywraca zdrowie i integralność ekosystemu Ziemi, bez zagrożenia możliwości zaspokojenia potrzeb przyszłych pokoleń i bez przekraczania długookresowych granic pojemności z ekosystemu Ziemi”<sup>2</sup>.

Raport Brundtland przyczynił się do zwołania w roku 1992 w Rio de Janeiro kolejnej konferencji Narodów Zjednoczonych nt.: „Środowisko i rozwój”, nazwanej (pierwszym) Szczytem Ziemi. W wyniku tej konferencji powstał zespół dokumentów obejmujących najistotniejsze kwestie rozwoju zrównoważonego pod nazwą Agenda 21. Na podstawie rozdziału 28 Agendy 21 powołana została Komisja Zrównoważonego Rozwoju (CSD) mająca, przez aktywność na arenie międzynarodowej, zapewnić efektywne wdrażania postanowień Szczytu Ziemi z Rio i oceniać postęp we wdrażaniu Agendy 21. Efektem szczytu było też opracowanie dwóch konwencji: w sprawie zmian klimatu (ang. *United Nations Framework Convention on Climate Change*, UNFCCC), dotyczącej głównie zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych oraz o różnorodności biologicznej (ang. *Convention on Biological Diversity*, CBD), w obronie ginących gatunków fauny i flory. Większości postulatów zawartych w Agendzie 21 nie udało się jednak zrealizować.

Kolejny raz idee rozwoju zrównoważonego znalazły swoje odzwierciedlenie w tzw. Milenijnych Celach Rozwoju, określonych w trakcie szczytu ONZ w Nowym Yorku w roku 2000. Dwa lata później, podczas drugiego Szczytu Ziemi w Johannesburgu w RPA, na bazie koncepcji rozwoju zrównoważonego, opracowano szereg sposobów rozwiązywania najważniejszych problemów ludzkości: ekologicznych, ekonomicznych i społecznych. W deklaracji końcowej szczytu znalazło się między innymi stwierdzenie: „My, przedstawiciele ludności świata<sup>3</sup> (...), ponawiamy nasze zobowiązanie do zrównoważonego rozwoju”.

Dla państw zjednoczonej Europy podstawowe znaczenie miało przyjęcie przez Radę Europy w roku 2001 *Strategii rozwoju zrównoważonego Unii Europejskiej* (ang. *The UE Sustainable Development Strategy*), w której koncepcję rozwoju zrównoważonego uznano za podstawowy paradygmat rozwoju.

Koncepcja rozwoju zrównoważonego jest ciągle rozwijana, co powoduje, że nie ma jej jednoznacznej definicji, a ponadto jest ona różnie definiowana zależnie od dziedziny wiedzy. W ustawie *Prawo ochrony środowiska* zdefiniowano rozwój zrównoważony jako: „...roz-

<sup>2</sup> Strona internetowa Ośrodka Informacji ONZ w Polsce: <http://www.unic.un.org/pl/>

<sup>3</sup> W szczycie uczestniczyli przedstawiciele 196 państw.



wój społeczno-gospodarczy, w którym następuje proces integrowania działań politycznych, gospodarczych i społecznych, z zachowaniem równowagi przyrodniczej oraz trwałości podstawowych procesów przyrodniczych, w celu zagwarantowania możliwości zaspokajania podstawowych potrzeb poszczególnych społeczności lub obywateli zarówno współczesnego pokolenia, jak i przyszłych pokoleń”. Z punktu widzenia przyrodniczego można też posłużyć się definicją przyjętą w opracowanej w roku 1980 przez Międzynarodową Unię Ochrony Przyrody i Jej Zasobów *Światowej strategii ochrony przyrody*. W strategii tej stwierdza się, że rozwój zrównoważony to „przekształcenie biosfery i wykorzystanie zasobów ludzkich, ekonomicznych oraz zasobów przyrody nieożywionej i ożywionej dla zaspokojenia potrzeb ludzi i poprawy jakości ich życia, które uwzględnia czynniki społeczne, ekologiczne i ekonomiczne, wielkość zasobów przyrody oraz, w przypadku możliwości wyboru jednej z opcji rozwoju, korzyści i straty wynikające z tego wyboru w bliższej i odległej przyszłości”. Po wszechnie przyjmuje się, że z rozwojem zrównoważonym mamy do czynienia, gdy wzrost gospodarczy prowadzi do zwiększania spójności społecznej (wyrównania szans, przeciwdziałania dyskryminacji i wykluczeniu społecznemu, zmniejszania nierówności ekonomicznych) oraz podnoszenia, a przynajmniej nie obniżania, jakości środowiska naturalnego, m.in. dzięki ograniczaniu szkodliwego wpływu produkcji i konsumpcji na stan środowiska i ochronie zasobów przyrodniczych.

Dążenie do zrównoważonego rozwoju nie jest postulatem, a wręcz nakazem określonym w traktatach Unii Europejskiej<sup>4</sup> oraz w Konstytucji Rzeczypospolitej Polskiej<sup>5</sup>, *Prawie ochrony środowiska*<sup>6</sup> i innych aktach prawa [2]. W Polsce w roku 1999 przyjęta została opracowana przez rząd *Strategia zrównoważonego rozwoju Polski do roku 2025*<sup>7</sup>.

Odnosząc opisane powyżej idee i postulaty rozwoju zrównoważonego do praktyki, stwierdza się, że wszelkie organizacje, w tym także, a nawet przede wszystkim, jednostki gospodarcze, winny kierować się w swej działalności zasadami tam określonymi, dotyczącymi zarówno aspektów ekonomicznych jak i społecznych oraz środowiskowych. Takie podejście zrodziło potrzebę opracowania koncepcji oceny działalności przedsiębiorstwa nie tylko z zastosowaniem tradycyjnych mierników jego wartości ekonomicznej, lecz także z uwzględ-

<sup>4</sup> Zrównoważony rozwój stał się jedną z głównych zasad ustrojowych Unii Europejskiej z chwilą wejścia w życie Traktatu Lizbońskiego.

<sup>5</sup> Konstytucja Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 2 kwietnia 1997 r., Dz.U. 1997, nr 78 poz. 483, z późn. zm.: art. 5: „Rzeczpospolita Polska strzeże niepodległości i nienaruszalności swojego terytorium, zapewnia wolności i prawa człowieka i obywatela oraz bezpieczeństwo obywateli, strzeże dziedzictwa narodowego oraz zapewnia ochronę środowiska, kierując się zasadą zrównoważonego rozwoju”. art. 75:

1. Władze publiczne prowadzą politykę zapewniającą bezpieczeństwo ekologiczne współczesnemu i przyszłym pokoleniom.
2. Ochrona środowiska jest obowiązkiem władz publicznych.
3. Każdy ma prawo do informacji o stanie i ochronie środowiska.
4. Władze publiczne wspierają działania obywateli na rzecz ochrony i poprawy stanu środowiska.

<sup>6</sup> Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. „Prawo ochrony środowiska” (Dz.U. z 2001 r. Nr 100, poz. 1085, z późn. zm.), art. 8: „Polityki, strategie, plany lub programy dotyczące w szczególności przemysłu, energetyki, transportu, telekomunikacji, gospodarki wodnej, gospodarki odpadami, gospodarki przestrzennej, leśnictwa, rolnictwa, rybołówstwa, turystyki i wykorzystywania terenu powinny uwzględniać zasady ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju”.

<sup>7</sup> W październiku 2007 uchwałą Rady Ministrów *Strategia zrównoważonego rozwoju Polski do roku 2025* została uchylona. W jej miejsce wprowadzony został dokument strategiczny *Polska do roku 2030*.

nieniem kryteriów oceny efektów środowiskowych i społecznych jego działalności. W ten sposób opracowano nowe podstawy mierzenia wyników działalności firmy i jej sprawozdawczości, zwane *potrójną linią wyników* (ang. *triple bottom line* – TBL), uwzględniające parametry gospodarcze, środowiskowe i społeczne.

O ile Polska, podobnie jak szereg innych państw, zobowiązała się do wdrażania zasad rozwoju zrównoważonego, o tyle jednostki gospodarcze mogą to czynić tylko na zasadach dobrowolności, decydując, czy i które z tych zasad czy postulatów oraz w jaki sposób będą uwzględniać w swej strategii i bieżącej działalności. Przedsiębiorstwa kierują się w tym względzie różnymi przesłankami, korzystają z pewnych wzorów postępowania wyrosłych z koncepcji rozwoju zrównoważonego, czynią to samodzielnie lub uczestnicząc w określonych zrzeszeniach, narzucających pewne standardy działań i kontaktów z otoczeniem. Aktywności te przybierają różne formy, z których najważniejsze opisano w kolejnych punktach.

### 3. Zagadnienia środowiska w społecznej odpowiedzialności biznesu

Pojęcie społeczna odpowiedzialność biznesu (ang. *Corporate Social Responsibility*, CRS) definiowana jest na wiele sposobów.

Norma ISO 26000, przyjęta 1 listopada 2010 roku [3], regulująca sferę społecznej odpowiedzialności, definiuje to pojęcie jako:

„...odpowiedzialność organizacji za wpływ jej decyzji i działań na społeczeństwo i środowisko, poprzez przejrzyste i etyczne zachowanie, które:

- przyczynia się do zrównoważonego rozwoju, włączając w to zdrowie i dobrobyt społeczeństwa,
- uwzględnia oczekiwania interesariuszy (osób lub grup, które są zainteresowane decyzjami lub działaniami organizacji)<sup>8</sup>,
- jest zgodne z mającym zastosowanie prawem i spójne z międzynarodowymi normami zachowania,
- jest wprowadzone w całej organizacji i praktykowane w jej działaniach w obrębie jej strefy wpływów”.

Jedną z częściej cytowanych jest definicja sformułowana przez M. Rybak [4], która stwierdza, że: „Jest to obowiązek wyboru przez kierownictwo takich decyzji i działań, które przyczyniają się zarówno do dbałości o interes własny (pomnażania zysku przedsiębiorstwa), jak i do ochrony i pomnażania dobrobytu społecznego”.

Komisja Europejska definiuje CSR jako styl zarządzania przedsiębiorstwem polegający na integrowaniu kwestii społecznych, środowiskowych, etycznych i dotyczących praw człowieka z działaniami biznesowymi i strategią, we współpracy z interesariuszami. Natomiast CSR w Zielonej Księdze Komisji Europejskiej określona została jako dobrowolne uwzględnienie przez firmę aspektów społecznych i ekologicznych podczas prowadzenia działań handlowych i kontaktów z interesariuszami, a w dalszej treści zapisano, że „...oznacza podejmowanie działań zgodnych z założeniami *Strategii zrównoważonego rozwoju dla Europy*, tzn. z dążeniem do długoterminowego rozwoju gospodarczego, jedności społecznej oraz ochrony środowiska.

<sup>8</sup> W przypadku przedsiębiorstw głównymi interesariuszami są: udziałowcy (akcjonariusze), pracownicy, dostawcy, odbiorcy, banki, a w szerokim ujęciu także lokalna społeczność, a nawet państwo.

Należy zdecydowanie podkreślić, że o społecznej odpowiedzialności biznesu można mówić tylko, gdy przedsiębiorstwo, wykraczając poza zakres swych funkcji ekonomicznych, całkowicie dobrowolnie inicjuje i realizuje przedsięwzięcia o charakterze społecznym i środowiskowym. Jest to więc zdecydowanie więcej niż tylko przestrzeganie prawa, respektowanie narzuconych przepisami norm, limitów czy innych ograniczeń. Jest to przyjmowanie zobowiązań wykraczających poza zwykłe wymogi i podejmowanie działań w imię wyższych celów, dla dobra ogólnego współczesnych i przyszłych pokoleń. W ramach CRS kwestie ochrony środowiska, które wcześniej były domeną działań organów rządowych, jednostek samorządu terytorialnego i organizacji pozarządowych, coraz częściej stanowią przedmiot troski i zaangażowania liderów biznesu i działań kierowanych przez nich przedsiębiorstw. Jest wiele czynników skłaniających ich do angażowania przedsiębiorstw w przedsięwzięcia związane z ochroną środowiska.

Niewątpliwie aktywność proekologiczna przedsiębiorstwa, nie ograniczająca się do podstawowych działań wymuszonych przepisami prawa z zakresu ochrony środowiska, ale także jego zaangażowanie pozabiznesowe, przejawiające się w inicjatywach i podejmowaniu przedsięwzięć proekologicznych, postrzegane jest jako istotny wkład firmy w poprawę jakości życia obywateli i przejaw troski o los przyszłych pokoleń. Działania takie zbieżne są bowiem z oczekiwaniami społecznymi, dlatego buduje to pozytywny wizerunek firmy oraz zdecydowanie wzmacnia jej pozycję na konkurencyjnym rynku. Tym samym zwiększa jej szanse na pozyskanie nowych klientów i umacnia lojalność dotychczasowych, a nawet pobudza zainteresowanie inwestorów, a także często umożliwia pozyskanie funduszy zewnętrznych na realizację zadań z zakresu ekologii i środowiska.

Pierwszymi dobrowolnymi „kodeksami” dobrych praktyk, odnoszącymi się do działań przedsiębiorców, były Zasady Sullivana (pastora, członka zarządu General Motors) z 1977 r., adresowane do amerykańskich przedsiębiorców w Republice Południowej Afryki. Niecałe 10 lat później, w roku 1986 została utworzona międzynarodowa sieć liderów biznesu z Europy, Japonii i Stanów Zjednoczonych – stowarzyszenie osób szukających platformy współpracy w celu łagodzenia napięć w sferze działalności gospodarczej i kierujących się w tej działalności zasadami etyki biznesu. Jej członkowie, podczas obrad w 1994 roku w szwajcarskiej miejscowości Caux, sformułowali zasady prowadzenia działalności gospodarczej nazywane obecnie Zasadami Okrągłego Stołu z Caux.

Poniżej zaprezentowano te z zasad lub ich fragmentów, które odnoszą się do środowiska naturalnego [5].

**Zasada 2. *Ekonomiczne i społeczne oddziaływanie biznesu: ku innowacjom, sprawiedliwości i wspólnocie światowej:***

„Biznes powinien przyczyniać się do ekonomicznego i społecznego rozwoju nie tylko w krajach, w których działa, ale również do rozwoju całej społeczności światowej, poprzez efektywne i rozsądne wykorzystywanie zasobów naturalnych, stosowanie się do zasad wolnej i uczciwej konkurencji oraz położenie nacisku na wprowadzanie nowych rozwiązań technologicznych, innowacji w metodach produkcji, marketingu i komunikacji”.

**Zasada 6. *Poszanowanie środowiska:***

„Biznes powinien chronić, a gdzie jest to możliwe, przyczyniać się do poprawy stanu środowiska, promować zrównoważony rozwój i przeciwdziałać marnotrawieniu zasobów naturalnych”.

**Dział 3. Zasady postępowania wobec interesariuszy:**

- w ramach zasad postępowania wobec klientów:
  - „...dołożenie wszelkich starań, aby nasze produkty i usługi przyczyniały się do zachowania lub polepszenia zdrowia i bezpieczeństwa naszych klientów, a także jakości środowiska, w którym żyją”;
- w ramach zasad postępowania wobec konkurentów:
  - „...promowanie zachowań konkurencyjnych, które przynosiłyby korzyści społeczeństwu i środowisku oraz byłyby wyrazem wzajemnego szacunku między konkurentami”;
- w ramach działań przy współpracy z lokalnymi wspólnotami:
  - „...promowanie i stymulowanie zrównoważonego rozwoju oraz odgrywanie wiodącej roli w działaniach na rzecz ochrony i poprawy środowiska oraz zachowania zasobów naturalnych Ziemi”.

W roku 1999 Sekretarz Generalny Organizacji Narodów Zjednoczonych, Kofi Annan, wystąpił w czasie Światowego Forum Ekonomicznego w Davos z ideą adresowaną do przedsiębiorców i przedstawicieli świata biznesu na całym świecie, nazwaną inicjatywą United Nations Global Compact. Wzywa ona, by w działalności gospodarczej kierować się 10. zasadami z zakresu:

- standardów pracy,
- ochrony środowiska naturalnego,
- przeciwdziałania korupcji.

Trzy z tych zasad (7, 8 i 9) bezpośrednio dotyczą sfery środowiska i postulują odpowiednio:

7. Prewencyjne podejście do środowiska naturalnego.
8. Podejmowanie inicjatyw mających na celu promowanie postaw odpowiedzialności ekologicznej.
9. Stosowanie i rozpowszechnianie przyjaznych środowisku technologii.

Obecnie niewątpliwie największe znaczenie mają, opracowane już w roku 1976 i zweryfikowane w roku 2000, ale ciągle aktualizowane, *Wytyczne OECD dla przedsiębiorstw wielonarodowych*<sup>9</sup>. Jest to obszerny zbiór zasad i norm dotyczących prowadzenia przez przedsiębiorstwa działalności w sposób społecznie odpowiedzialny. Zgodnie z wyżej wymienionymi wytycznymi, w zakresie środowiska przedsiębiorstwa powinny:

- stworzyć i utrzymać system zarządzania środowiskowego odpowiedni dla danego przedsiębiorstwa,
- ujawniać informacje dotyczące wpływu działalności firmy na stan środowiska naturalnego, prowadzić dialog ze społeczeństwem,
- przewidywać ryzyko ekologiczne i mieć plan na wypadek awarii,
- ciągle zmniejszać negatywne oddziaływanie na środowisko naturalne,
- wprowadzać najlepsze standardy ochrony środowiska,
- promować wyroby o cechach ekologicznych,
- pobudzać wśród klientów świadomość ekologiczną,
- prowadzić odpowiednie szkolenia pracowników,
- tworzyć efektywną politykę publiczną, systematycznie aktualizowaną.

Rządy państw OECD akceptują opisane zasady i promują je jako wzorzec postępowania jednostek gospodarczych. Mimo braku przymusu prawnego ich stosowania, oczekuje się od przed-

<sup>9</sup> Mają formę załącznika do *Deklaracji w sprawie inwestycji międzynarodowych oraz przedsiębiorstw wielonarodowych*, przyjętej 27 czerwca 2000 r.

siębiorstw wielonarodowych, w tym inwestorów, kooperantów, eksporterów, uwzględniania wytycznych w misji, strategii i w bieżącej działalności. W poszczególnych krajach OECD i kilkunastu spoza tej organizacji utworzono tzw. Krajowe Punkty Kontaktowe OECD, których zadaniem jest promowanie Wytycznych OECD, ale także rozpatrywanie skarg przeciwko działaniom korporacji wielonarodowych, które łamią Wytyczne. W Polsce pełnienie roli Krajowego Punktu Kontaktowego powierzono w roku 2001 Polskiej Agencji Informacji i Inwestycji Zagranicznych.

Dostrzegając potrzebę wzmocnienia współpracy pomiędzy stroną rządową a partnerami społeczno-gospodarczymi w zakresie promowania CSR, Zarządzeniem Nr 38 Prezesa Rady Ministrów z dnia 8 maja 2009 r. został powołany Zespół do spraw Społecznej Odpowiedzialności Przedsiębiorstw. 23 maja 2011 r. Zespół opracował *Rekomendacje w zakresie wdrażania założeń koncepcji społecznej odpowiedzialności biznesu w Polsce*, w ramach której uwzględniono propozycje konkretnych działań i narzędzi promocji CSR w Polsce<sup>10</sup>.

#### 4. Czystsza Produkcja – nowa strategia ochrony środowiska

Narastająca w drugiej połowie XX w. degradacja środowiska naturalnego i coraz bardziej odczuwalne tego konsekwencje, doprowadziły do zwołania z inicjatywy ONZ w 1992 roku Konferencji w Rio de Janeiro, nazwanej Szczytem Ziemi (kwestie te zostały już poruszone w rozdziale 2). Jej głównym efektem było opracowanie Dokumentu końcowego Konferencji pod nazwą *Agenda 21* (ang. *Action Programme – Agenda 21*). Wskazuje on konieczność rozpatrywania problemów środowiskowych w ścisłym powiązaniu z problemami społecznymi i ekonomicznymi oraz niezbędne działania obejmujące ochronę i zarządzanie zasobami naturalnymi w celu zapewnienia trwałego i zrównoważonego rozwoju, co bardzo ważne – w skali przede wszystkim lokalnej, przy jak największym udziale głównych grup społecznych i organizacji. Wskazuje także możliwości realizacji zadań z tego zakresu.

W art. 30 *Agendy 21* [6] została przedstawiona nowa strategia w dążeniu do osiągnięcia zrównoważonego rozwoju. Jej filozofia oparta jest na nowym, odmiennym podejściu do kwestii ochrony środowiska. Podejście wcześniejsze, oparte na idei usuwania skutków, eksponowało potrzebę nieprzekraczania dopuszczalnych norm emisji zanieczyszczeń w formie gazów i pyłów oraz odprowadzanych do środowiska bądź składowanych ścieków i odpadów stałych. Kładziono w nim główny nacisk na problem usuwania i zmniejszania skutków oddziaływania działalności na środowisko przez tworzenie systemów oczyszczania gazów i ścieków, budowę składowisk odpadów i inne przedsięwzięcia z tego zakresu, których realizacja i finansowanie stanowiły dotąd główny dowód troski o środowisko i największą pozycję kosztów w wydatkach proekologicznych przedsiębiorstw. Rola przedsiębiorstw w zakresie ochrony środowiska sprowadzała się formalnie do nieprzekraczania dopuszczalnych norm i innych ograniczeń określonych w przepisach prawa. Według nowego podejścia głównym celem przedsiębiorstw w ich dążeniu do zmniejszenia skutków oddziaływania na środowisko powinno być ograniczenie zanieczyszczeń „u źródła”, w szerokim ujęciu rozumiane jako ograniczenie zużycia surowców, materiałów i energii oraz wielkości tzw. zrzutów do środowiska. Oczekuje się przy tym, by działania te były podejmowane nie z powodu wymogów prawa, zagrożenia karami

<sup>10</sup> Wiele przydatnych informacji można znaleźć na stronie internetowej organizacji Forum Odpowiedzialnego Biznesu, <http://odpowiedzialnybiznes.pl>.

itp., lecz podyktowane świadomością rangi wszelkich działań proekologicznych przedsiębiorstwa dla ogólnego stanu nie tylko ekosystemu, w którym funkcjonuje, ale także dla globalnej kondycji środowiska naturalnego. Chodzi więc o inicjatywy i samoograniczenia wykraczające poza granice wyznaczone przez prawo, często sprzeczne z doraźnym interesem ekonomicznym przedsiębiorstwa, lecz korzystne dla dobra wspólnego. Nowa filozofia działania wymaga sukcesywnej realizacji długofalowej strategii zwanej *Czystszą Produkcją*<sup>11</sup>.

W Programie Środowiskowym Narodów Zjednoczonych (ang. *United Nations Environmental Programme*, UNEP)<sup>12</sup> zapisano, że „*Czystsza Produkcja* jest strategią ochrony środowiska polegającą na ciągłym, zintegrowanym, zapobiegawczym działaniu w odniesieniu do procesów, produktów i usług, zmierzającym do zwiększenia efektywności produkcji i usług oraz redukcji ryzyka dla ludzi i środowiska przyrodniczego”.

*Czystsza Produkcja*, jako strategia i system praktycznej realizacji nowego podejścia do kwestii ochrony środowiska wymaga systematycznych działań zmierzających konsekwentnie do stopniowego:

- zmniejszania energochłonności maszyn, urządzeń, procesów produkcyjnych, budynków, pojazdów itp.,
  - ograniczanie zużycia wody, surowców, materiałów i paliw,
  - redukcji zanieczyszczeń powstających w toku działalności,
- a równocześnie:
- dążenia do produkcji bezodpadowej i w pierwszej kolejności całkowitego wyeliminowania z produkcji substancji niebezpiecznych i zaprzestania generowania toksycznych odpadów.

Łączą się z tym oczekiwania jeszcze dalej idące, by:

- stosować energię ze źródeł odnawialnych,
- wykorzystywać materiały odnawialne, a ubytki w zasobach naturalnych w związku z ich pozyskaniem kompensować na bieżąco przez ich odtwarzanie,
- odzyskiwać z odpadów cenne składniki,
- wykorzystywać zarówno do produkcji, jak i na opakowania, także materiały z odzysku, a jednocześnie by:
  - wyroby były trwałe i mogły być długo eksploatowane, a w związku z tym, także łatwe do naprawy, demontażu bądź przebudowy,
  - opakowania nadawały się do wielokrotnego użytku lub recyklingu,
  - wyroby i opakowania całkowicie zużyte mogły być utylizowane bez większej szkody dla środowiska.

Idea *Czystszej Produkcji* wyrosła na gruncie koncepcji zrównoważonego rozwoju. Dlatego jest zrozumiałe, że co prawda jej podstawowym celem jest minimalizacja niekorzystnych oddziaływań na środowisko naturalne, jednak ostatecznym efektem winna być poprawa warunków pracy i życia ludzi oraz zachowanie zasobów przyrodniczych i bioróżnorodności dla przyszłych pokoleń. Jednocześnie zaangażowanie przedsiębiorstwa w zakresie *Czystszej*

<sup>11</sup> Zamiennie stosowane są też określenia: *Czysta Produkcja* (ang. *Clean Production*), *Czyste technologie* (ang. *Clean Technologies*), *Czystsze technologie* (ang. *Cleaner Technologies*), *Zapobieganie zanieczyszczeniom* (ang. *Pollution Prevention*) [5].

<sup>12</sup> Agenda ONZ powołana rezolucją Zgromadzenia Ogólnego ONZ nr 2997 z 16 grudnia 1972 roku w celu prowadzenia przez ONZ działań w zakresie ochrony środowiska i stałego monitorowania jego stanu na świecie. Siedziba UNEP mieści się w Nairobi, stolicy Kenii (za Wikipedia.org.pl).



*Produkcji* nie powinno pogarszać warunków ekonomicznych jego działalności, a wręcz odwrotnie – przynosić mu wymierne korzyści.

Przyjęto kilka zasad, które mają umożliwić właściwe funkcjonowanie systemów *Czystej produkcji* [5]. Należą do nich:

- zasada ostrożności: przyjmuje się, że w przypadku postawienia jakiegokolwiek podmiotowi, np. przez lokalną społeczność, zarzutu, że w toku działalności lub przez swoje produkty zagraża środowisku i/lub ludziom, podmiot ten, aby uwolnić się od zarzutu musi wykazać bezpodstawność oskarżeń, czyli mówiąc wprost, że to zagrożenie nie istnieje albo że występuje, lecz na odpowiednio niskim, „bezpiecznym” poziomie;
- podejście zapobiegawcze: założenie, że zapobieganie szkodom w środowisku jest ważniejsze, bo tańsze i skuteczniejsze niż naprawa szkód (o ile jest możliwa) i finansowe ich kompensowanie. Na przykład lepiej wyeliminować lub ograniczyć powstawanie odpadów, niż ponosić opłaty środowiskowe albo koszty budowy czy rozbudowy i eksploatacji instalacji do oczyszczania ścieków albo utylizacji innych odpadów. Podobnie z nadmiernym zużyciem energii, surowców i materiałów. Oszczędności z tytułu zmniejszenia zużycia energii po dokonaniu wymiany maszyn lub zmian w technologii, mogą w krótkim czasie przewyższyć koszty poniesione na te działania proekologiczne;
- demokratyczna kontrola: aby osiągnąć wysoką skuteczność w realizacji projektów z zakresu *Czystszej Produkcji* potrzebna jest nie tylko akceptacja, ale też współpraca ze strony pracowników, społeczności lokalnej, konsumentów oraz władz i organizacji pozarządowych. Wymaga to partnerskich relacji między nimi i przedsiębiorstwem oraz udostępniania im wykazów zanieczyszczeń, rejestrów poziomów emisji, założeń projektów z zakresu *Czystszej Produkcji* oraz planów ich realizacji, a także budowanie wzajemnych relacji opartych na zaufaniu;
- zintegrowane podejście: szersze niż dotąd spojrzenie na problem ochrony środowiska, poprzez uwzględnienie oddziaływania na środowisko nie tylko procesów produkcyjnych, lecz także gotowego produktu, a więc od etapu pozyskania surowców, przez etap produkcji, aż do końca życia produktu. Równocześnie, uwzględnianie we wszelkich działaniach wzajemnych powiązań komponentów środowiska naturalnego. Na przykład, nieakceptowanie metod tylko pozornie redukujących zanieczyszczenie środowiska, jak spalanie czy odparowywanie, które zmniejszają masę odpadów stałych czy płynnych, ale za to zwiększają zanieczyszczenie powietrza produktami tych procesów, często bardziej toksycznymi i groźnymi dla ekosystemu.

Przedsiębiorstwa realizujące strategię *Czystszej Produkcji* czynią to zwykle w ramach wydzielonych projektów [8], obejmujących konkretne inwestycje lub przedsięwzięcia z zakresu technologii itp., mające przynieść określony efekt w postaci zmniejszenia oddziaływania na środowisko lub polegający na zmianie wiedzy i świadomości z tego zakresu pracowników albo dostawców, a nawet klientów lub po prostu lokalnej społeczności.

Za formalny początek inicjatyw związanych z *Czystszą Produkcją* w Polsce można uznać zorganizowanie Pierwszej Szkoły Czystszej Produkcji w roku 1991 przez Naczelną Organizację Techniczną (NOT), prowadzonej przez wykładowców – ekspertów z Norweskiego Stowarzyszenia Dyplomowanych Inżynierów (NIF). Rząd polski podpisał Międzynarodową deklarację *Czystszej Produkcji* w Nairobi w dniu 05.02.1999 r. Uroczyste podpisanie tej deklaracji przez pierwsze polskie przedsiębiorstwa nastąpiło w Sejmie RP 28.10.1999 r.

Podejmowanie przez przedsiębiorstwa inicjatyw z zakresu *Czystszej Produkcji* ma charakter całkowicie dobrowolny. Dlatego też, choć władze państwowe<sup>13</sup> w różnorodny sposób promują i wspierają ich rozwój w Polsce, głównym kreatorem działań z tego obszaru jest, podobnie jak w innych krajach – sygnatariuszach ww. deklaracji, organizacja pozarządowa: Stowarzyszenie Polski Ruch Czystszej Produkcji – członek Federacji Stowarzyszeń Naukowo-Technicznych NOT<sup>14</sup>. Stowarzyszenie to prowadzi Polski Rejestr Czystszej Produkcji i Odpowiedzialnej Przedsiębiorczości<sup>15</sup> oraz Rejestr Świadectw Czystszej Produkcji. O wpis do Polskiego Rejestru Czystszej Produkcji i Odpowiedzialnej Przedsiębiorczości mogą ubiegać się jednostki organizacyjne, które:

- wdrożyły i stosują w swoich działaniach strategię *Czystszej Produkcji*,
- wykazały systematyczne (przez okres co najmniej 2 ostatnich lat) zmniejszanie niekorzystnych oddziaływań na środowisko, wynikających z podejmowanych działań i/lub produkowanych wyrobów oraz przedstawią plany dalszych działań środowiskowych,
- prowadzą działalność zgodnie z polskim prawem ochrony środowiska,
- złożyły w terminie wymagane Raporty o Zrównoważonym Rozwoju,
- podpisały Międzynarodową Deklarację CP UNEP,
- złożyły oświadczenie o poparciu dla programu „Global Compact” Sekretarza Generalnego ONZ Kofi Annana i stosowaniu jego 10 zasad [10].

Natomiast Świadectwo Czystszej Produkcji, wprowadzone w 1996 r., jest formą wyróżnienia dla jednostek organizacyjnych uczestniczących w systemie Dobrowolnych Zobowiązań Ekologicznych *Czystszej Produkcji*. O świadectwo mogą się starać jednostki organizacyjne (przedsiębiorstwa produkcyjne i usługowe, samorządy terytorialne), które rozpoczęły działania z zakresu *Czystszej Produkcji* i wdrożyły co najmniej, jeden, pilotażowy projekt inwestycyjny lub organizacyjny w tym zakresie. Zwykle następuje to w okresie kandydowania do Polskiego Rejestru Czystszej Produkcji i Odpowiedzialnej Przedsiębiorczości [9].

Jednostką koordynującą działalność Stowarzyszenia Polski Ruch Czystszej Produkcji jest Polskie Centrum Czystszej Produkcji w Katowicach. Liczne działania promocyjne, wydawniczych, szkoleniowych itp. prowadzi również Krajowe Centrum Wdrożeń Czystszej Produkcji przy Głównym Instytucie Górnictwa w Katowicach<sup>16</sup>.

## 5. System EMAS

W ramach Unii Europejskiej od ponad 20 lat funkcjonuje System Ekozarządzania i Audytu EMAS (ang. *Eco Management and Audit Scheme*)<sup>17</sup>, to unijny instrument, wprowadzony

<sup>13</sup> Są to przede wszystkim: Ministerstwo Środowiska, Ministerstwo Gospodarki i Główny Inspektor Ochrony Środowiska.

<sup>14</sup> <http://www.programecp.org.pl/polpcp.htm>

<sup>15</sup> Polski Rejestr CP i OP został utworzony w 2002 r.; jest ogólnopolskim, dostępnym publicznie wykazem jednostek organizacyjnych, wyróżniających się w zakresie realizacji zapobiegawczej strategii *Czystszej Produkcji*.

<sup>16</sup> <http://cp.gig.katowice.pl/>

<sup>17</sup> Pierwsze rozporządzenie w sprawie EMAS zostało przyjęte przez Parlament Europejski i Radę w 1993 r., a weszło w życie w r. 1995. Znaczącym krokiem na drodze rozwoju EMAS było Roz-



w życie Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady, którego celem jest zachęcenie różnych organizacji (przedsiębiorstw, zakładów, instytucji) do ciągłego doskonalenia efektów swojej działalności środowiskowej. Wyżej wymienione rozporządzenie weszło w całości w życie w Polsce z dniem 1 maja 2004 r.<sup>18</sup>.

Głównym celem EMAS jest zachęcenie różnych organizacji: przedsiębiorstw komercyjnych – produkcyjnych i usługowych, instytucji, w tym także publicznych, jednostek funkcjonujących na zasadach non-profit, do ciągłych zmian w działalności, w celu zmniejszenia negatywnego oddziaływania na środowisko, ale nie tylko do przestrzegania norm i przepisów z zakresu ochrony środowiska, lecz także do nieustannego działania na rzecz zrównoważonego rozwoju, poprzez doskonalenie procesów i procedur, zmianę wzorców postępowania pracowników i konsumentów i angażowania ich w ramach inicjatyw proekologicznych. Nieodzownym elementem postępowania zgodnego z systemem EMAS jest rzetelne i wiarygodne informowanie przez jednostkę o wszelkich działaniach z tego zakresu [10].

Przystąpienie do systemu EMAS i prawo do posługiwania się znakiem firmowym tego systemu jest formą wyróżnienia jednostki i oznacza zaliczenie jej do elitarnej grupy podmiotów dysponujących skutecznym systemem zarządzania środowiskowego, autentycznie zaangażowanych w działalność proekologiczną, kierujących się zasadami zrównoważonego rozwoju. System EMAS od roku 2001 jest ściśle zintegrowany z normą ISO 14001<sup>19</sup>, kiedy to jej treść została włączona do rozporządzenia EMAS, o którym mowa w przypisie nr 23. Dlatego też starania o rejestrację w systemie EMAS zwykle poprzedzone są wdrożeniem w danej organizacji systemu zarządzania środowiskowego w oparciu o wymagania normy ISO 14001.

W Polsce prowadzenie rejestru organizacji zarejestrowanych w systemie EMAS należy do kompetencji Generalnego Dyrektora Ochrony Środowiska.

Warunkami zarejestrowania w krajowym rejestrze EMAS, które organizacja musi spełnić jest [11]:

- 1) przeprowadzenie przeglądu środowiskowego,
- 2) stworzenie efektywnego systemu zarządzania środowiskowego,
- 3) przeprowadzenie wewnętrznego audytu środowiskowego,
- 4) sporządzenie i opracowanie deklaracji środowiskowej,
- 5) poddanie się weryfikacji przez niezależnego akredytowanego weryfikatora EMAS, który posiada akredytację Polskiego Centrum Akredytacji (PCA),
- 6) złożenie do Generalnego Dyrektora Ochrony Środowiska wniosku o rejestrację, wraz z deklaracją środowiskową, z załączoną oceną dokonaną przez weryfikatora.

Postępowanie zgodne z zasadami systemu EMAS winno przynosić jednostce wymierne korzyści. Wśród najczęściej wymienianych przez organizacje funkcjonujące w tym systemie znajdują się [12]:

---

porządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 761/2001 z dnia 19 marca 2001 r. Obecnie obowiązują znowelizowane przepisy wprowadzone Rozporządzeniem nr 1221/2009 z dnia 25 listopada 2009 r. w sprawie dobrowolnego udziału organizacji w systemie ek zarządzenia i audytu we Wspólnocie (EMAS), zwane również EMAS III (Dziennik Urzędowy UE L 342, tom 52). Rozporządzenie EMAS III weszło w życie 11 stycznia 2010 r.

<sup>18</sup> Funkcjonowanie systemu EMAS w Polsce regulowane jest odrębną ustawą z dnia 12 marca 2004 r. o krajowym systemie ek zarządzenia i audytu (Dz. U. Nr 70 poz. 631) wraz z aktami wykonawczymi.

<sup>19</sup> Międzynarodowa norma ISO 14001 została opublikowana w roku 1996. Jej aktualna wersja pochodzi z 2004 r.; została implementowana w Polsce w roku 2005, jako norma PN-EN ISO 14001:2005.

- ograniczenie zużycia surowców, wody i energii,
- minimalizacja kosztów,
- recykling oraz zmniejszanie ilości odpadów, ścieków i emisji gazów,
- redukcja opłat za gospodarcze korzystanie ze środowiska,
- minimalizacja wystąpienia awarii środowiskowych,
- redukcja kosztów usuwania potencjalnych zanieczyszczeń,
- przystosowanie i utrzymanie zgodności z coraz bardziej rygorystycznymi wymaganiami prawa,
- zwiększenie pozycji konkurencyjnej na rynku,
- zwiększenie wartości rynkowej organizacji,
- obniżenie wysokości stawek ubezpieczeniowych,
- poprawa bezpieczeństwa pracy,
- wzrost świadomości ekologicznej pracowników,
- poprawa wizerunku organizacji z uwagi na kompleksowe podejście do zagadnień środowiskowych, świadczące o dobrym zarządzaniu,
- nawiązanie otwartego dialogu z lokalną społecznością, organami administracji publicznej i innymi zainteresowanymi stronami.

Dowodem wspierania przez państwo opisanych powyżej, a także innych form działalności przedsiębiorstw związanych ze stosowaniem zasad i wdrażaniem wzorców rozwoju zrównoważonego jest przyjęty przez rząd w 2008 roku dokument pt. *Polityka ekologiczna państwa na lata 2009–2012 z perspektywą do roku 2016* [13]. W szczególności dotyczy on takich działań, jak:

- 1) aktywizacja rynku na rzecz ochrony środowiska, m.in. przez:
  - zwiększanie udziału zielonych zamówień publicznych,
  - promocję etykiet ekologicznych,
  - eliminację z rynku wyrobów szkodliwych dla środowiska,
  - promocję tworzenia „zielonych miejsc pracy” z wykorzystaniem funduszy Unii Europejskiej i transferu do Polski najnowszych technologii służących ochronie środowiska przez finansowanie projektów w ramach programów unijnych;
- 2) upowszechnianie zarządzania środowiskowego, w tym takie działania, jak:
  - propagowanie systemu EMAS w przedsiębiorstwach,
  - upowszechnianie wśród społeczeństwa logo EMAS i normy ISO 14001, a także logo *Czystszej Produkcji* jako znaków jakości środowiskowej firmy będącej wytwórcą danego wyrobu lub świadczącej określoną usługę,
  - podniesienie prestiżu instytucji publicznej posiadającej certyfikat zarządzania przez akcję wśród społeczeństwa dotyczącą znaczenia takiego certyfikatu,
  - ograniczenie częstotliwości kontroli w zakresie ochrony środowiska podmiotów posiadających certyfikaty zarządzania środowiskowego i uproszczenie trybu ich kontroli;
  - ograniczenie kosztów związanych z wdrożeniem systemów zarządzania środowiskowego przez przedsiębiorstwa i instytucje,
  - wspomaganie rozwoju badań i postępu technicznego w zakresie innowacji środowiskowych.

## Literatura

- [1] Bartkowiak G., *Spoleczna odpowiedzialność biznesu w aspekcie teoretycznym i empirycznym*, Wyd. DIFIN, Warszawa 2011.
- [2] Mikula J., *Wybrane zagadnienia prawa ochrony środowiska*, [w:] A. Generowicz, M. Longosz-Nicpoń, J. Mikula, S. Nicpoń, B. Stolarski, K. Stypula, *Ochrona środowiska naturalnego*, tom II pięciotomowego wydawnictwa pt. *Systemy Zarządzania Środowiskowego – ISO 14000*, pr. zb. pod red. A. Tabora, Centrum Szkoleń i Organizacji Systemów Jakości Politechniki Krakowskiej, Kraków 2009.
- [3] ISO 26000, Norma międzynarodowa dotycząca społecznej odpowiedzialności (*Guidance on social responsibility*), przyjęta 1 listopada 2010 roku, [http://www.pkn.pl/sites/default/files/discovering\\_iso\\_26000.pdf](http://www.pkn.pl/sites/default/files/discovering_iso_26000.pdf)
- [4] Rybak M., *Spoleczna odpowiedzialność biznesu – idea i rzeczywistość*, Gospodarka Narodowa 3/2001, Wyd. Szkoła Główna Handlowa.
- [5] Zasady prowadzenia działalności gospodarczej przyjęte podczas obrad Okrągłego Stołu z Caux opublikowane w 1994 r., przekład B. Rok, [www.cauxroundtable.org/view\\_file.cfm?fileid=78](http://www.cauxroundtable.org/view_file.cfm?fileid=78).
- [6] Szczyt Ziemi: Rio'92 *Agenda 21*. Przewodnik dla samorządów, tłumaczenie P. Łyskawa, Wydawca Regionalne Samorządowe Centrum Edukacji Ekologicznej przy Sejmiku Samorządowym we Wrocławiu.
- [7] Adamowicz K., *Zasady wdrażania czystej produkcji*, Towarzystwo Społeczno-Kulturalne „Jesteśmy”, [www.ekopedagog.net/e107\\_plugins/content/content.php?content.12640](http://www.ekopedagog.net/e107_plugins/content/content.php?content.12640).
- [8] <http://www.ekologia.pl/srodowisko/ochrona-srodowiska/program-czystej-produkcji,7714.html>
- [9] <http://www.programcp.org.pl/polpcp.htm>
- [10] *Encyklopedia zarządzania*, [www.mfiles.pl/pl/index.php/EMAS](http://www.mfiles.pl/pl/index.php/EMAS).
- [11] Dworak M., *EMAS*, <http://www.gdos.gov.pl/Articles/view/2565/>.
- [12] *Mapa drogowa wdrażania planu działania na rzecz technologii środowiskowych w Polsce*, Ministerstwo Gospodarki, Warszawa 2006.
- [13] *Polityka ekologiczna państwa na lata 2009–2012 z perspektywą do roku 2016*, Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2009.

ANDRZEJ SUŁKOWSKI

## REGULACJE PRAWNE W ZAKRESIE ODDZIAŁYWANIA PRZEDSIĘBIORSTWA NA ŚRODOWISKO NATURALNE

---

### LEGAL SOLUTIONS REGULATING THE IMPACT OF COMPANIES ON THE ENVIRONMENT

#### Streszczenie

W niniejszym opracowaniu omówiono wieloaspektowo podstawowe zagadnienia prawnej ochrony środowiska, ze szczególnym uwzględnieniem działalności przedsiębiorstw. W oddzielnych punktach, po wcześniejszym wyspecyfikowaniu aktów prawa międzynarodowego i krajowego, odnoszących się do kwestii środowiska naturalnego, przeprowadzono analizę uwarunkowań prawnych korzystania ze środowiska i oddziaływania na nie oraz ochrony środowiska, w aspekcie odpowiedzialności karnej, administracyjnej oraz cywilnej.

*Słowa kluczowe: prawo środowiskowe, korzystanie ze środowiska, oddziaływanie na środowisko, ochrona środowiska, odpowiedzialność karna, odpowiedzialność administracyjna, odpowiedzialność cywilna*

#### Abstract

The following paper discusses basic environmental protection issues from various perspectives, with a particular focus on the activity of enterprises. In separate sections, the document presents the legal use of the environment and its protection by corporations from both the international and domestic legal perspectives. Additionally, the paper analyzes environmental impacts in the context of criminal, administrative and civil liabilities.

*Keywords: environmental law, environmental usage, environmental impact, environmental protection, criminal law, administrative law, civil law*

## 1. Wprowadzenie

Wszelka działalność ludzka obarczona jest ryzykiem wyrządzenia szkody w środowisku przyrodniczym. Przyczyn szkód jest nieograniczenie dużo. Mogą być one związane z działalnością wydobywczą lub inną eksploatacją zasobów naturalnych, wytwarzaniem energii, z przetwarzaniem surowców, procesami wytwórczymi, składowaniem odpadów przemysłowych i komunalnych, transportem towarów, a nawet samą eksploatacją różnych środków transportowych, niezależnie od tego do czego są używane. Duże zagrożenie stwarza wytwarzanie i przechowywanie substancji niebezpiecznych dla ludzi, zwierząt czy środowiska naturalnego i posługiwanie się nimi.

Wiele szkód jest nieuniknionych; powstają systematycznie, prowadzą do degradacji środowiska, lecz nie da się ich wyeliminować, a jedynie należy ograniczać ich zakres do niezbędnego minimum. Ze względu na niedoskonałość procesów wytwórczych, mimo wprowadzania stale nowych urządzeń, procesów i metod technologicznych, nie potrafimy wciąż korzystać z zasobów przyrody bez wyrządzenia szkód w środowisku. Coraz większa liczba mieszkańców Ziemi, przy jej ograniczonych zasobach, wymusza konieczność intensyfikacji działalności rolniczej, w tym chemizacji rolnictwa, nadmiernego wykorzystywania żywych zasobów mórz, zasobów wody pitnej, eksploatacji złóż surowców, lasów. Powoduje to jeszcze szybszy wzrost zanieczyszczenia gleby, powietrza i atmosfery, co wprowadza istotne zmiany w ekosystemach, włącznie ze zmianami oddziałującymi globalnie, zmieniającymi klimat, a w konsekwencji wywołującymi gwałtowne, często nieodwracalne zmiany w środowisku. Urbanizacja i industrializacja, rozwój komunikacji, w tym szczególnie samochodowej i lotniczej, zwiększające się ciągle zapotrzebowanie na energię i paliwa, wszystko to odbywa się w mniejszym lub większym stopniu kosztem środowiska naturalnego, zwiększa i generuje nowe zagrożenia.

Działalność ludzka, a szczególnie gospodarcza i niemal wszystkie aktywności zawodowe ludzi ograniczane są w zakresie oddziaływania na środowisko różnymi normami prawa międzynarodowego i krajowego oraz podlegają całemu systemowi kontroli ze strony instytucji międzynarodowych, państwowych, samorządowych, organizacji pozarządowych – krajowych i międzynarodowych, a także mediów i w końcu, opinii publicznej. Mechanizmy prawne i kontrolne winny zabezpieczać nas przed konsekwencjami działalności ludzkiej w odniesieniu do środowiska, wykraczającymi poza poziom dopuszczalny, adekwatny do stopnia rozwoju społeczno-gospodarczego świata, kraju czy regionu. Ten system zabezpieczeń niestety nie jest skuteczny w przypadku zdarzeń losowych, szczególnie groźnych, gdy przebiegają gwałtownie, z wielką siłą niszycielską, a szkody mają zakres i rozmiar katastrofalny. Zwykle wielkie katastrofy występują z przyczyn naturalnych. Przykładami są wybuchy wulkanów, trzęsienia ziemi, często połączone z tsunami, huragany, wielkie powodzie, pożary lasów itp. Zwykle działalność ludzka nie ma wpływu na sam fakt wystąpienia danego zdarzenia, lecz często zasięg i rozmiar szkody mogłyby być mniejsze, gdyby nie działania ludzi lub też zaniechania z ich strony. Na przykład w sytuacji powodzi przyczyniają się do tego brak lub zły stan wałów przeciwpowodziowych, zabudowa terenów zalewowych, czy jak miało to miejsce w przypadku Renu, nadmierne uregulowanie rzeki i wybetonowanie jej koryta. Wymiar katastroficznego mogą mieć jednak także wielkie awarie techniczne, do których zazwyczaj dochodzi przypadkowo, często w wyniku nie tyle złej woli osób odpowiedzialnych czy błędów w sztuce inżynierskiej, co w rezultacie drobnych zaniedbań, nie przestrzegania procedur, lekceważenia przepisów, a dodatkowo w wyniku zbiegu różnych

niekorzystnych czynników i okoliczności. Skutki tych zdarzeń bywają tragiczne; giną ludzie, powstają wielkie straty w gospodarce i w środowisku, których konsekwencje dla ludzi i przyrody mogą być odczuwalne przez całe dziesięciolecia<sup>1</sup>. Trudno takim zdarzeniom zapobiec, są nieprzewidywalne, mają zwykle typowo losowy charakter i gwałtowny przebieg, co uniemożliwia skuteczne przeciwdziałanie. Pomijając zawsze konieczną ostrożność i działania prewencyjne, jedyne, co możemy zrobić, to przygotować się techniczne, organizacyjne i finansować do ograniczenia zasięgu negatywnego oddziaływania w trakcie katastrofy, a potem likwidacji jej skutków.

Należy jednak pamiętać, że większość szkód w środowisku nie ma charakteru zdarzeń losowych o skali katastrof i jest możliwą w pełni do przewidzenia konsekwencją zaplanowanej działalności ludzkiej. Najbardziej karygodne zachowania to świadome, celowe działania, zwykle dla zaspokojenia żądzy zysku, wyrządzające niepowetowane szkody w środowisku: rabunkowa eksploatacja zasobów naturalnych, pozbywanie się w sposób niedozwolony groźnych odpadów, ale także stosowanie szczególnie szkodliwych technologii, czy materiałów<sup>2</sup>. Wolniejszy, ale równie szkodliwy wpływ na stan środowiska mogą wywierać działania polegające np. nawet na niewielkim, lecz systematycznym, przekraczaniu norm przy emisji zanieczyszczeń, nadmiernym zużywaniu wody, energii czy materiałów, stopniowej ekspansji na naturalne tereny zielone, nierekułtywowaniu terenów poeksploatacyjnych itp. W jednym i drugim przypadku mowa o działaniach niezgodnych z prawem. Pierwsze, łatwiejsze do wykrycia, kończą się zwykle spektakularnymi procesami i wysokimi karami (nie bierzemy tutaj pod uwagę krajów, gdzie ogólna korupcja i bezsilność wymiaru sprawiedliwości czynią sprawców bezkarnymi), drugie, często nieujawniane przez długi czas, zagrożone mniejszymi karami, ośmielają do dalszych, bezprawnych działań. Bywa i tak, że niewysoki poziom kar w stosunku do „zysku” z przekroczenia przepisów wręcz skłania do takiego postępowania.

Jest jednak jeszcze trzeci zakres działalności ludzi i jednostek gospodarczych, w ramach której dochodzi do szkód w środowisku, będących pośrednio skutkiem tych zachowań. W tym przypadku odbywa się to bez przekraczania przepisów prawa i norm technicznych, bez złej woli osób za to odpowiedzialnych lub tylko mających na to jakiś wpływ. Eksploatowanie zasobów środowiska oraz oddziaływanie na nie przez odprowadzanie do środowiska odpadów – zamierzone i kontrolowane lub przypadkowe czy bez ścisłej kontroli, ale mieszczące się w ustalonych prawem granicach też przynosi w konsekwencji straty środowiskowe. Dlatego też prawo przewiduje z tego tytułu określone opłaty nie będące formą kary, a raczej wkładem danego podmiotu

<sup>1</sup> Do najtragiczniejszych należą: w mieście Bhopal (Indie) 12.1984 r. przedostanie się do atmosfery 40 ton izocyjanianu metylu w postaci gazu z fabryki pestycydów firmy Union Carbide – ponad 3 tys. osób zmarło natychmiast, a ok. 15 tys. z powodu powikłań, ok. 120 tys. doznało bardzo poważnego uszczerbku na zdrowiu, z czego ok. 50 tys. utraciło całkowicie zdolność do pracy; jeszcze po 20 latach badania wykazywały znaczne skażenie wody pitwej w rejonie katastrofy; w Bazylei (Szwajcaria) 11.1986 r. w trakcie gaszenia pożaru magazynu firmy Sandoz „wymyście” pestycydów (związki rtęci) do rzeki Ren i śnięcie ok. 0,5 mln ryb; w Zatoce Meksykańskiej 04.2010 r. wyciek ropy (zatomowany dopiero po 3 miesiącach), wybuch i pożar platformy Deepwater Horizon zarządzanej przez British Petroleum, przedostanie się do oceanu ok. 700 mln litrów ropy, śmierć 11 pracowników, a 17 ciężko rannych, straty przemysłu rybnego ok. 2,5 mld dolarów, a przemysłu turystycznego, tylko na Florydzie ok. 3 mld dolarów; fundusz BP na spodziewane roszczenia z tytułu tej katastrofy wynosi 20 mld dolarów.

<sup>2</sup> Jako przykłady można podać: wycinanie na masową skalę lasów tropikalnych w Brazylii i niektórych krajach Azji, czy zatapianie w morzu u wybrzeży Somalii przez mafię włoską odpadów toksycznych, chemicznych i medycznych, w tym radioaktywnych.

gospodarczego czy instytucji korzystającej ze środowiska do funduszu służącego finansowaniu różnych działań prośrodowiskowych, często mających na celu kompensowanie tych strat.

## 2. Akty prawa z zakresu ochrony środowiska naturalnego

Ochrona środowiska przyrodniczego to jedno z najważniejszych zadań ludzkości. Stan środowiska ma bezpośredni wpływ na jakość życia, nasze zdrowie i możliwości rozwoju społecznego i gospodarczego. Brak skuteczności w ochronie środowiska i jego szybka degradacja prowadzić mogą w mniej lub bardziej odległej przyszłości nawet do zagrożenia życia na Ziemi. Nie dziwi więc, że kwestie ochrony środowiska zostały uregulowane w wielu aktach prawa międzynarodowego i krajowego.

**Do najważniejszych konwencji międzynarodowych** dotyczących środowiska przyrodniczego, których stroną jest Polska, należą (w kolejności chronologicznej):

- Konwencja o obszarach wodno-błotnych mających znaczenie międzynarodowe, zwłaszcza jako środowisko życiowe ptactwa wodnego (Ramsar, Iran – 1971 r.),
- Konwencja o ochronie światowego dziedzictwa kulturowego i przyrodniczego (Paryż, Francja – 1972 r.),
- Konwencja o zapobieganiu zanieczyszczeniu morza przez statki (Londyn, Wielka Brytania – 1973 r.)
- Konwencja o międzynarodowym handlu dzikimi zwierzętami i roślinami gatunków zagrożonych wyginięciem (Waszyngton, USA – 1973 r.),
- Konwencja o ochronie środowiska morskiego obszaru Morza Bałtyckiego (Helsinki, Finlandia – 1974 r.),
- Konwencja o ochronie dzikiej fauny i flory europejskiej oraz ich siedlisk naturalnych (Berno, Szwajcaria – 1979 r.),
- Konwencja w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości (Genewa, Szwajcaria – 1979 r.),
- Konwencja o ochronie wędrownych gatunków dzikich zwierząt (Bonn, RFN – 1979 r.),
- Konwencja o zachowaniu żywych zasobów morskich Antarktyki (Canberra, Australia – 1980 r.),
- Konwencja Narodów Zjednoczonych o prawie morza (Montego Bay, Jamajka – 1982 r.),
- Konwencja w sprawie ochrony warstwy ozonowej (Wiedeń, Austria – 1985 r.),
- Protokół w sprawie substancji zubażających warstwę ozonową (jest uzupełnieniem konwencji wiedeńskiej z 1985 r. w sprawie ochrony warstwy ozonowej; Montreal, Kanada – 1987 r.),
- Konwencja o kontroli transgranicznego przemieszczania i usuwania odpadów niebezpiecznych (Bazylea, Szwajcaria – 1989 r.),
- Konwencja o ocenach oddziaływania na środowisko w kontekście transgranicznym (Espoo, Finlandia – 1991 r.),
- Konwencja o różnorodności biologicznej (Rio de Janeiro, Brazylia – 1992 r.),
- Konwencja o ochronie i użytkowaniu cieków transgranicznych i jezior międzynarodowych (Helsinki, Finlandia – 1992 r.),
- Ramowa konwencja Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu (Nowy Jork, USA – 1992 r.),



- Protokół z Kioto (jest uzupełnieniem konwencji nowojorskiej z 1992 r. w sprawie zmian klimatu; Kioto, Japonia – 1997 r.),
- Konwencja o dostępie do informacji, udziale społeczeństwa w podejmowaniu decyzji oraz dostępie do sprawiedliwości w sprawach dotyczących środowiska (Aarhus, Dania – 1998 r.),
- Europejska Konwencja Krajobrazowa z 20 października (Florenceja, Włochy – 2000 r.),
- Ramowa Konwencja o ochronie i zrównoważonym rozwoju Karpat (Kijów, Ukraina – 2003 r.).

**W ramach Wspólnoty Europejskiej** od początku lat 70. XX wieku zauważa się wzmożoną troskę o środowisko naturalne. W roku 1972 zaczęto tworzyć podwaliny wspólnej polityki środowiskowej, realizowanej w ramach wieloletnich programów działania w ochronie środowiska, zgodnie z określonymi w nich priorytetami. Programy te formalnie nie są wiążące dla państw członkowskich, lecz stanowią zalecenia odnośnie do kierunków rozwoju polityki tych państw w zakresie środowiska naturalnego. Ostatnim z zakończonych już programów był ustanowiony Decyzją Parlamentu Europejskiego i Rady nr 2002/1600/WE z dnia 22 lipca 2002 r. *VI wspólnotowy program działań w zakresie środowiska naturalnego*<sup>3</sup> (szczegółowe informacje na temat innych programów można znaleźć w pracy [1]), który obejmował okres od lipca 2002 r. do lipca 2012 r. Priorytetami w ramach tego programu było: przeciwdziałanie zmianom klimatycznym (efektowi cieplarnianemu), ochrona przyrody i bioróżnorodności (zwiększenie obszarów chronionych, w tym mórz), dbałość o wpływ środowiska na zdrowie (zaostreżenie norm), oszczędne wykorzystanie zasobów naturalnych, rozsądna gospodarka odpadami (recykling).

W obecnym VII programie działania w zakresie środowiska naturalnego zaproponowano dziewięć celów priorytetowych: 3 ściśle tematyczne, tj.:

- 1) ochrona, zachowanie i poprawa kapitału naturalnego UE,
- 2) przekształcenie UE w zasobooszczędną, zieloną i konkurencyjną gospodarkę niskoemisyjną,
- 3) ochrona obywateli UE przed związanymi ze środowiskiem naciskami i zagrożeniami dla zdrowia i dobrostanu;

cztery cele dotyczące uwarunkowań prawnych oraz dwa cele dotyczące podejmowania wyzwań o charakterze lokalnym, regionalnym i globalnym [2].

Od momentu przystąpienia do UE, tj. od maja 2004 roku, także Polska zobowiązana jest do respektowania prawa unijnego.

Ramy polityki UE w zakresie środowiska naturalnego określono w Traktacie o funkcjonowaniu Unii Europejskiej (traktat skonsolidowany Dz. Urz. UE 2012 C 326) – głównym akcie pierwotnego prawa Unii.

W art. 191 ust. 1 traktatu przyjęto poniższe cele polityki UE w ww. zakresie:

- zachowanie, ochrony i poprawy jakości środowiska naturalnego,
- ochrona zdrowia człowieka,
- ostrożne i racjonalne wykorzystanie zasobów naturalnych,
- promowanie na płaszczyźnie międzynarodowej środków zmierzających do rozwiązania regionalnych lub światowych problemów środowiska naturalnego, w szczególności ograniczania zmian klimatu.

Z kolei w ust. 2 powyższego artykułu zostały określone zasady, na których oparta jest polityka UE w dziedzinie środowiska. Są to:

<sup>3</sup> Dz. Urz. WE L 242 z 10.09.2002.



- 1) zasada wysokiego poziomu ochrony,
- 2) zasada przezorności (ostrożności),
- 3) zasada stosowania działań zapobiegawczych (zasada prewencji),
- 4) zasada naprawiania szkód przede wszystkim u źródła,
- 5) zasada „zanieczyszczający płaci”.

Ostatnia z tych zasad oznacza, że sprawca który spowodował szkodę w środowisku lub zagrożenie powstaniem szkody, powinien ponieść koszty naprawienia szkody lub wyeliminowania zagrożenia.

Polityka UE w zakresie środowiska realizowana jest w ramach wielu wyodrębnionych obszarów [3]. Najistotniejszymi współcześnie są: zrównoważony rozwój, gospodarka odpadami, przeciwdziałanie zanieczyszczeniom powietrza, walka ze zmianami klimatycznymi oraz zachowanie różnorodności biologicznej. W ramach każdego z obszarów obowiązują określone dyrektywy unijne. Spośród kilkudziesięciu aktów prawnych, z uwagi na temat niniejszej publikacji, należy wymienić Dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/35/WE z dnia 21 kwietnia 2004 r. w sprawie odpowiedzialności za środowisko w odniesieniu do zapobiegania i zarządzania szkodami wyrządzonym środowisku naturalnemu – wraz z załącznikami (Dziennik Urzędowy L 143, 30/04/2004 P. 0056 – 0075).

**Podstawowym aktem prawa polskiego** w sferze ochrony środowiska jest ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. *Prawo ochrony środowiska* (Dz.U. z 2001 r. Nr 100, poz. 1085, z późn. zm.), która jest implementacją wyżej przywołanej dyrektywy 2004/35/WE [4]. Jednak ze względu na szerokie spektrum zagadnień związanych z ochroną środowiska i wieloaspektowy charakter wiążących się z tym problemów, zagadnienia te zostały także uregulowane w wielu innych aktach prawa, ustawach i aktach wykonawczych, głównie w formie rozporządzeń. Do najważniejszych, z punktu widzenia praw i obowiązków przedsiębiorstw oraz ich odpowiedzialności za szkody w środowisku, należą:

- ustawa z dnia 16 kwietnia 2004 r. o *ochronie przyrody* (Dz.U. z 2004 r. Nr 92, poz. 880, z późn. zm.),
- ustawa z dnia 13 kwietnia 2007 r. o *zapobieganiu szkodom w środowisku i ich naprawie* (Dz.U. z 2007 r. Nr 75, poz. 493, z późn. zm.),
- ustawa z dnia 3 października 2008 r. o *udostępnianiu informacji o środowisku i jego ochronie, udziale społeczeństwa w ochronie środowiska oraz o ocenach oddziaływania na środowisko* (Dz.U. z 2008 r. nr 199 poz. 1227, z późn. zm.),
- ustawa z dnia 17 lipca 2009 r. o *systemie zarządzania emisjami gazów cieplarnianych i innych substancji* (Dz.U. 2009 r. nr 130 poz. 1070, z późn. zm.),
- ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o *odpadach* (Dz.U. z 2001 r. nr 62 poz. 628, z późn. zm.),
- ustawa z dnia 11 maja 2001 r. o *obowiązках przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i opłacie depozytowej* (Dz.U. z 2001 r. nr 63 poz. 639, z późn. zm.),
- ustawa z dnia 11 maja 2001 r. o *opakowaniach i odpadach opakowaniowych* (Dz.U. z 2001 r. Nr 63, poz.638, z późn. zm.),
- ustawa z dnia 10 lipca 2008 r. o *odpadach wydobywczych* (Dz.U. z 2008 r. Nr 138, poz.865, z późn. zm.),
- ustawa z dnia 29 czerwca 2007 r. o *międzynarodowym przemieszczaniu odpadów* (Dz.U. z 2007 r. Nr 124, poz.859, z późn. zm.),
- ustawa z dnia 29 lipca 2005 r. o *zużytych sprzęcie elektrycznym i elektronicznym* (Dz.U. z 2005 r. Nr 180, poz.1495, z późn. zm.),

- ustawa z dnia 24 kwietnia 2009 r. o *bateriach i akumulatorach* (Dz.U. z 2009 nr 79 poz. 666, z późn. zm.),
- ustawa z dnia 20 kwietnia 2004 r. o *substancjach zubożających warstwę ozonową* (Dz.U. z 2004 r. Nr 121, poz. 1263, z późn. zm.),
- ustawa z dnia 11 stycznia 2001 r. o *substancjach i preparatach chemicznych* (Dz.U. z 2001 r. Nr 11, poz. 84, z późn. zm.),
- ustawa z dnia 22 grudnia 2004 r. o *handlu uprawnieniami do emisji do powietrza gazów cieplarnianych i innych substancji* (Dz.U. z 2004 r. Nr 281, poz. 2784, z późn. zm.),
- ustawa z dnia 18 lipca 2001 r. *Prawo wodne* (Dz.U. z 2001 r. nr 115 poz. 1229, z późn. zm.),
- ustawa z dnia 6 czerwca 1997 r. *Kodeks karny* (Dz.U. z 1997 r. Nr 88 poz. 553, z późn. zm.).

### **3. Odpowiedzialność z tytułu oddziaływania na środowisko i wymogi względem podmiotów korzystających ze środowiska**

#### **3.1. Odpowiedzialność karna**

Przestępstwa przeciwko środowisku ścigane są na mocy przepisów prawa karnego, zawartych w ustawie z dnia 6 czerwca 1997 r. *Kodeks karny* (Dz.U. z 1997 r. Nr 88 poz. 553), w rozdziale XXII zatytułowanym „Przestępstwa przeciwko środowisku”. Rozdział ten w oddzielnych artykułach przewiduje odpowiedzialność karną zależnie od formy oddziaływania na środowisko i rodzaju materiałów do niego odprowadzanych. Poniżej omówiono te przepisy z zachowaniem kolejności przyjętej w kodeksie oraz tytułów artykułów w brzmieniu i zapisie ustawowym.

#### Art. 181 [Zniszczenie]

W przepisach tego artykułu kara stopniowana jest zależnie od zakresu szkody. Za spowodowanie zniszczenia w świecie roślinnym lub zwierzęcym w znacznych rozmiarach, grozi kara pozbawienia wolności od 3 miesięcy do lat 5, natomiast w przypadku tzw. istotnej szkody – grzywna, ograniczenie wolności albo pozbawienia wolności do lat 2. Okolicznością łagodzącą karę jest działanie nieumyślne; wówczas, w przypadku szkody o znacznych rozmiarach sprawca podlega grzywnie, karze ograniczenia wolności albo pozbawienia wolności do lat 2, a w przypadku istotnej szkody – podlega grzywnie albo karze ograniczenia wolności.

#### Art. 182 [Zanieczyszczenie]

Artykuł ten określa kary z tytułu zanieczyszczenia środowiska. Łatwo dostrzec w nim analogie w zakresie stopniowania i łagodzenia kary. Mianowicie: Kto zanieczyszcza wodę, powietrze lub powierzchnię ziemi substancją albo promieniowaniem jonizującym w takiej ilości lub w takiej postaci, że może to zagrozić życiu lub zdrowiu człowieka lub spowodować istotne obniżenie jakości wody, powietrza lub powierzchni ziemi lub zniszczenie w świecie roślinnym lub zwierzęcym w znacznych rozmiarach, podlega karze pozbawienia wolności od 3 miesięcy do lat 5, ale jeżeli zanieczyszczenie jest skutkiem działania nieumyślnego podlega jedynie grzywnie, karze ograniczenia wolności albo pozbawienia wolności do lat 2.

W przypadku zanieczyszczenia środowiska ostrzejsze kary przewidziane są, gdy powstało ono w związku z eksploatacją instalacji działającej w ramach zakładu, w zakresie korzystania ze środowiska, na które wymagane jest pozwolenie. Wówczas sprawca podlega karze pozbawienia wolności od 6 miesięcy do lat 8, jednak, gdy działanie sprawcy nie ma znamion działania umyślnego, podlega on karze pozbawienia wolności do lat 3.

#### Art. 183 [Odpady]

Podstawowy przepis tego artykułu zawarty w § 1 brzmi: „Kto wbrew przepisom składowuje, usuwa, przetwarza, dokonuje odzysku, unieszkodliwia albo transportuje odpady lub substancje w takich warunkach lub w taki sposób, że może to zagrozić życiu lub zdrowiu człowieka lub spowodować istotne obniżenie jakości wody, powietrza lub powierzchni ziemi lub zniszczenie w świecie roślinnym lub zwierzęcym w znacznych rozmiarach, podlega karze pozbawienia wolności od 3 miesięcy do lat 5.” Tę samą karę przewidziano dla podmiotu, który wbrew przepisom przywozi z zagranicy substancje zagrażające środowisku albo przywozi odpady z zagranicy lub wywozi odpady za granicę albo wbrew obowiązкови dopuszcza do popełnienia czynów wcześniej wymienionych. Zdecydowanie wyższej karze, bo pozbawienia wolności od 6 miesięcy do lat 8, podlega kto bez wymaganego zgłoszenia lub zezwolenia, albo wbrew jego warunkom przywozi z zagranicy lub wywozi za granicę odpady niebezpieczne.

Sprawca czynów określonych powyżej działający nieumyślnie podlega grzywnie, karze ograniczenia wolności albo pozbawienia wolności do lat 2.

#### Art. 184 [Materiały promieniotwórcze]

W przypadku materiałów promieniotwórczych, wyrób, przetwarzanie, transportowanie, przywożenie z zagranicy, wywóz za granicę, gromadzenie, składowanie, przechowywanie, posiadanie, wykorzystywanie, posługiwanie się, usuwanie, porzucanie lub pozostawianie bez właściwego zabezpieczenia materiału jądrowego albo innego źródła promieniowania jonizującego, w takich warunkach lub w taki sposób, że może to zagrozić życiu lub zdrowiu człowieka lub spowodować istotne obniżenie jakości wody, powietrza lub powierzchni ziemi lub zniszczenie w świecie roślinnym lub zwierzęcym w znacznych rozmiarach, podlega karze pozbawienia wolności od 3 miesięcy do lat 5. Ta sama kara przewidziana jest dla tego, kto wbrew obowiązкови dopuszcza do popełnienia któregoś z wyżej wymienionych czynów. Tak samo jak w poprzednim artykule, sprawca czynu popełnionego nieumyślnie podlega grzywnie, karze ograniczenia wolności albo pozbawienia wolności do lat 2.

#### Art. 185 [Poważne następstwa]

Głównym zadaniem państwa jest ochrona zdrowia i życia mieszkańców, także wtedy, gdy są zagrożone z powodu znacznego pogorszenia środowiska, dlatego w tym artykule przewidziano wyjątkowo wysokie kary w przypadkach, gdy działanie sprawców spowodowało uszczerbek w tych dobrach lub ich utratę. Kary te są stopniowane według „ciężaru” konsekwencji bezprawnych działań sprawcy. I tak, jeżeli następstwem czynu określonego w art. 182, 183 lub 184 (z wyłączeniem działania nieumyślnego) jest:

- zniszczenie w świecie roślinnym lub zwierzęcym w znacznych rozmiarach lub istotne obniżenie jakości wody, powietrza lub powierzchni ziemi – sprawca podlega karze pozbawienia wolności od 6 miesięcy do lat 8,

- ciężki uszczerbek na zdrowiu człowieka – sprawca podlega karze pozbawienia wolności od roku do lat 10,
- śmierć człowieka lub ciężki uszczerbek na zdrowiu wielu osób – sprawca podlega karze pozbawienia wolności od lat 2 do 12.

Art. 186 [Niedopełnienie obowiązku]

Szkody w środowisku mogą powstać również w wyniku zaniechania określonych działań. Także w takim przypadku kodeks karny przewiduje określone kary. Są to grzywna, kara ograniczenia wolności albo pozbawienia wolności do lat 2 w przypadku nieutrzymywania w należytym stanie lub nieużywania urządzeń zabezpieczających wodę, powietrze lub powierzchnię ziemi przed zanieczyszczeniem lub urządzeń zabezpieczających przed skażeniem promieniotwórczym lub promieniowaniem jonizującym albo oddanie lub wbrew obowiązkom dopuszczenie do użytkowania obiektu budowlanego lub zespołu obiektów nie mających wymaganych prawem ww. urządzeń. Działanie nieumyślne w ww. zakresie zagrożone jest grzywną albo karą ograniczenia wolności.

Art. 187 [Tereny i obiekty chronione] oraz Art. 188 [Szkodliwa działalność]

Przywołane powyżej artykuły dotyczą szkód wyrządzanych w terenach lub obiektach prawnie chronionych i przewidują za niszczenie, poważne uszkodzenie lub istotne zmniejszenie wartości przyrodniczej prawnie chronionego terenu lub obiektu, powodujące istotną szkodę, a także za wnoszenie nowego lub powiększanie istniejącego obiektu budowlanego albo prowadzenie działalności gospodarczej zagrażającej środowisku na terenie objętym ochroną ze względów przyrodniczych lub krajobrazowych albo w otulinie takiego terenu – grzywnę, karę ograniczenia wolności albo pozbawienia wolności do lat 2. W przypadku, gdy sprawca działa nieumyślnie, podlega grzywnie albo karze ograniczenia wolności.

Art. 225 [Zakłócenie kontroli ekologicznej]

Przepis § 1 powyższego artykułu stanowi, że „Kto osobie uprawnionej do przeprowadzania kontroli w zakresie ochrony środowiska lub osobie przybranej jej do pomocy udaremnia lub utrudnia wykonanie czynności służbowej, podlega karze pozbawienia wolności do lat 3”.

W niektórych przypadkach odpowiedzialność karna wynika też z przepisów innych ustaw, np. *Prawa ochrony środowiska*, czy z *Prawa wodnego*.

*Prawo ochrony środowiska* przewiduje odpowiedzialność karną i karę aresztu albo ograniczenia wolności albo karę grzywny w kilkunastu przypadkach, np.:

- za naruszanie warunków decyzji o dopuszczalnym poziomie hałasu,
- za niewywiązanie się z obowiązku wykonywania pomiarów pól elektromagnetycznych w środowisku<sup>4</sup>,
- za wprowadzanie do obrotu lub ponowne wykorzystywanie substancji stwarzających szczególne zagrożenie dla środowiska<sup>5</sup>,

<sup>4</sup> Do takich pomiarów zobowiązani są na podstawie art. 122a ustawy *Prawo ochrony środowiska* „Przewodzący instalację oraz użytkownik urządzenia emitującego pola elektromagnetyczne, które są stacjami elektroenergetycznymi lub napowietrznymi liniami elektroenergetycznymi o napięciu znamionowym nie niższym niż 110 kV, lub instalacjami radiokomunikacyjnymi, radionawigacyjnymi lub radiolokacyjnymi, emitującymi pola elektromagnetyczne, których równoważna moc promieniowana izotropowo wynosi nie mniej niż 15 W, emitującymi pola elektromagnetyczne o częstotliwościach od 30 kHz do 300 GHz.

<sup>5</sup> W art. 160 ustawy *Prawo ochrony środowiska* za takie substancje uznano azbest i polichlorowane bifenyleny (PCB – bardzo toksyczne, m.in. rakotwórcze, substancje stosowane, jako ciecz dielektryczne

- za nieoczyszczanie lub nie unieszkodliwianie instalacji lub urządzeń, w których są lub były wykorzystywane ww. substancje stwarzające szczególne zagrożenie dla środowiska albo, co do których istnieje uzasadnione podejrzenie, że były w nich wykorzystywane takie substancje,
- za eksploatację instalacji bez wymaganego pozwolenia lub z naruszeniem jego warunków,
- za prowadzenie zakładu o zwiększonym lub dużym ryzyku wystąpienia awarii przemysłowej i niewypełnianie obowiązków określonych dla tej działalności w art. 250 i 251 ustawy oraz za niewypełnianie obowiązków określonych w art. 264 ustawy w przypadku wystąpienia awarii.

Przykładem odpowiedzialności karnej wynikającej z *Prawa wodnego* jest przepis art. 192, stanowiący, że „Kto bez wymaganego pozwolenia wodnoprawnego albo z przekroczeniem warunków określonych w pozwoleniu wodnoprawnym korzysta z wody lub wykonuje urządzenia wodne albo inne czynności wymagające pozwolenia wodnoprawnego – podlega karze aresztu, ograniczenia wolności albo grzywny.

Także w innych ustawach niektóre działania wywierające negatywny skutek na środowisko są kwalifikowane jako wykroczenia<sup>6</sup> lub przestępstwa i karane grzywną albo ograniczeniem wolności, a nawet aresztem. Jest tak np. w ustawach: *o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i opłacie depozytowej*, *o organizmach genetycznie zmodyfikowanych*, *o opakowaniach i odpadach opakowaniowych*, *o międzynarodowym przemieszczaniu odpadów*, *o recyklingu pojazdów wycofanych z eksploatacji*, *o zużytych sprzęcie elektrycznym i elektronicznym*, *o Inspekcji Ochrony Środowiska*, *o nawozach i nawożeniu*, *o substancjach i preparatach chemicznych*, *o substancjach zubożających warstwę ozonową*.

Na koniec tego punktu warto może zwrócić uwagę na dosyć powszechne działania podejmowane przez osoby zwykle nieświadome ich konsekwencji prawnych. Np., *ustawa o ochronie przyrody* przewiduje, w art. 131, karę aresztu albo grzywny za wypalanie łąki, pastwiska, nieużytku, rowów, pasów przydrożnych, szlaków kolejowych, trzcinowisk lub szuwarów, a w *Kodeksie wykroczeń*, w art. 154, znajduje się przepis o karze grzywny do 1000 zł albo karze nagany dla osoby, która wyrzuca na nie należący do niego grunt polny kamienie, śmieci, padlinę lub inne nieczystości. Szczególnie w tym ostatnim akcie prawa dosyć często z tytułu wykroczeń lub przestępstw przeciwko środowisku występują, poza tradycyjnymi karami, specjalne środki karne: odszkodowanie i nawiązka<sup>7</sup>. Nawiązkę przewiduje także *ustawa Kodeks karny*<sup>8</sup>.

---

w przemyśle elektrotechnicznym, w transformatorach, a także w farbach drukarskich, impregnatkach itp.); mogą to być także inne substancje określone, w drodze rozporządzenia, przez Ministra właściwego do spraw środowiska.

<sup>6</sup> Postępowanie w tych sprawach określa ustawa z dnia 24 sierpnia 2001 r. *Kodeks postępowania w sprawach o wykroczenia* (Dz.U. 2001 Nr 106 poz. 1148 z późn. zm.)

<sup>7</sup> Nawiązka jest środkiem karnym o charakterze represyjno-odszkodowawczym, wymierzonym zwykle jako uzupełnienie kary zasadniczej, a polegającym na obowiązku zapłacenia pewnej kwoty pieniężnej na rzecz pokrzywdzonego lub organizacji społecznej. Jest substytutem naprawienia szkody, szczególnie w sytuacjach, gdy określenie wysokości szkody jest bardzo utrudnione bądź niemożliwe (na podstawie Encyklopedii Gazety Prawnej).

<sup>8</sup> Art. 47 § 2 stwierdza, że: „W razie skazania sprawcy za przestępstwo przeciwko środowisku sąd może orzec nawiązkę na rzecz Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej...”, a w art. 48 określono wysokość kwoty nawiązki do 100 000 zł.

### 3.2. Odpowiedzialność administracyjna

Środowisko przyrodnicze<sup>9</sup>, a właściwie jego składniki w formie różnych dóbr natury, stanowią dobro wspólne. Zasadniczą rolę w obronie tego dobra, pełni *Prawo ochrony środowiska*. Nieprzestrzeganie większości przepisów tej i innych ustaw związanych z ochroną środowiska rodzi nie odpowiedzialność karną, a administracyjną [5]. Jest to główny mechanizm prawny, którego stosowanie ma zabezpieczyć środowisko przed pogorszeniem jego stanu. Jest to instrument umożliwiający podejmowanie przez organy administracji publicznej decyzji administracyjnych, zwykle w formie opłat i kar pieniężnych. Decyzje te podejmowane są i egzekwowane zgodnie z regułami określonymi w ustawie z dnia 14 czerwca 1960 r. *Kodeks postępowania administracyjnego* (tekst jednolity Dz.U. z 2013 poz. 267).

Prawo i zasady **korzystania ze środowiska, polegające na wprowadzaniu do środowiska substancji lub energii**, zostały określone w szczególności w dwóch aktach prawnych: generalnie w ustawie *Prawo ochrony środowiska* oraz – przy korzystaniu ze środowiska wodnego w zakresie innym niż wymieniony powyżej – w ustawie *Prawo wodne*. W pierwszej z ustaw, w art. 4 wyróżniono 3 poziomy:

- 1) powszechne korzystanie ze środowiska – przysługujące z mocy ustawy każdemu i obejmujące korzystanie ze środowiska, bez użycia instalacji, w celu zaspokojenia potrzeb osobistych i gospodarstwa domowego, w tym wypoczynku oraz uprawiania sportu;
- 2) zwykle korzystanie ze środowiska oraz zwykle korzystanie z wody – w rozumieniu przepisów ustawy *Prawo wodne*, tzn. wykraczające poza ramy korzystania powszechnego, lecz co do którego ustawa nie wprowadza obowiązku uzyskania pozwolenia;
- 3) korzystanie ze środowiska wykraczające poza ramy korzystania powszechnego, obwarowane obowiązkiem uzyskania pozwolenia, ustalającego w szczególności zakres i warunki tego korzystania, wydanego przez właściwy organ ochrony środowiska.

W art. 6 ust. 1 i 2 ustawy *Prawo ochrony środowiska* sformułowano obowiązki korzystającego ze środowiska w zakresie zapobiegania negatywnemu oddziaływaniu na środowisko:

- 1) „Kto podejmuje działalność mogącą negatywnie oddziaływać na środowisko, jest obowiązany do zapobiegania temu oddziaływaniu”.
- 2) „Kto podejmuje działalność, której negatywne oddziaływanie na środowisko nie jest jeszcze w pełni rozpoznane, jest obowiązany, kierując się przezornością, podjąć wszelkie możliwe środki zapobiegawcze”.

Natomiast art. 7 przywołanej ustawy wprowadza wymóg ponoszenia kosztów z tytułu zanieczyszczenia środowiska lub zagrożenia zanieczyszczeniem, odpowiednio w ustępach:

- 1) „Kto powoduje zanieczyszczenie środowiska, ponosi koszty usunięcia skutków tego zanieczyszczenia”.
- 2) „Kto może spowodować zanieczyszczenie środowiska, ponosi koszty zapobiegania temu zanieczyszczeniu”.

<sup>9</sup> W ustawie *Prawo ochrony środowiska*, środowisko zdefiniowano jako: „ogół elementów przyrodniczych, w tym także przekształconych w wyniku działalności człowieka, a w szczególności powierzchnię ziemi, kopaliny, wody, powietrze, krajobraz, klimat oraz pozostałe elementy różnorodności biologicznej, a także wzajemne oddziaływania pomiędzy tymi elementami”.



Ustawa *Prawo ochrony środowiska* przewiduje w art. 272 i następnych trzy rodzaje środków finansowo-prawnych odnoszących się do ochrony środowiska i ich wysokość. Są nimi:

- 1) opłata za korzystanie ze środowiska,
- 2) administracyjna kara pieniężna<sup>10</sup>,
- 3) zróżnicowane stawki podatków i innych danin publicznych służące celom ochrony środowiska<sup>11</sup>.

**Opłata za korzystanie ze środowiska** wymagana jest w przypadku:

- 1) wprowadzanie gazów lub pyłów do powietrza, a jej wysokość zależy od ilości oraz rodzaju gazów i pyłów;
- 2) wprowadzanie ścieków do wód lub do ziemi, a jej wysokość zależy od rodzaju substancji zawartych w ściekach i ich ilości, rodzaju ścieków, a w wypadku wód chłodniczych – od temperatury tych wód;
- 3) poboru wód, a jej wysokość zależy od ilości i jakości pobranej wody oraz od tego, czy pobrano wodę powierzchniową czy podziemną, a także od jej przeznaczenia;
- 4) składowania odpadów, a jej wysokość zależy od ilości i rodzaju składowanych odpadów, z tym, że wysokość opłaty podwyższonej zależy także od czasu składowania odpadów. Opłatę podwyższoną ponosi podmiot korzystający ze środowiska bez uzyskania wymaganego pozwolenia lub innej decyzji<sup>12</sup>.

**Kara pieniężna** jest ponoszona za przekroczenie lub naruszenie warunków korzystania ze środowiska, ustalonych decyzją w zakresie wprowadzania gazów lub pyłów do powietrza, wprowadzania ścieków do wód lub do ziemi, poboru wód lub składowania odpadów, a także w zakresie magazynowania odpadów i emitowania hałasu do środowiska.

Wysokość kary zależy odpowiednio od:

- 1) ilości, stanu<sup>13</sup> i składu ścieków (czyli stężenia zawartych w nich substancji), procentowej redukcji stężeń substancji w ściekach oraz masy substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego w odprowadzanych ściekach przypadającej na jednostkę masy wykorzystanego surowca, materiału, paliwa lub wytworzonego produktu – stosownie do warunków określonych w pozwoleniu;
- 2) ilości i rodzaju składowanych albo magazynowanych odpadów oraz czasu ich składowania albo magazynowania;
- 3) pory doby i wielkości przekroczenia dopuszczalnego poziomu hałasu.

Stawki opłat ustala i ogłasza w Monitorze Polskim Minister Środowiska<sup>14</sup>.

<sup>10</sup> Przypadki i zasady ponoszenia opłat za korzystanie ze środowiska oraz administracyjnych kar pieniężnych określają także przepisy ustawy *o ochronie przyrody* i przepisy ustawy *Prawo geologiczne i górnicze* oraz niektórych innych ustaw, lecz nie są one przedmiotem niniejszej publikacji.

<sup>11</sup> Kwestie różnicowania stawek podatków i innych danin nie będą tutaj omawiane.

<sup>12</sup> Zgodnie z art. 292 i 293 ustawy *Prawo ochrony środowiska* podmiot korzystający ze środowiska ponosi opłaty podwyższone w trzech przypadkach. W razie braku wymaganego pozwolenia na wprowadzanie do powietrza gazów lub pyłów oraz braku pozwolenia na pobór wód lub wprowadzanie ścieków do wód lub do ziemi, opłata podwyższona wynosi 500% stawki opłaty podstawowej, przy czym opłata ta naliczana jest od całej ilości emitowanych substancji, wprowadzanych ścieków czy pobieranej wody. W przypadku opłaty podwyższonej, z tytułu niewłaściwego postępowania z odpadami, opłaty te są zróżnicowane.

<sup>13</sup> Przez stan ścieków rozumie się temperaturę, odczyn, poziom sztucznych substancji promieniotwórczych i stopień rozcieńczenia ścieków eliminujący toksyczne oddziaływanie ścieków na ryby.

<sup>14</sup> Stawki na rok 2014 zawarte są w Obwieszczeniu Ministra Środowiska z dnia 13 sierpnia 2013 r. w sprawie wysokości stawek opłat za korzystanie ze środowiska na rok 2014, M.P. 2013 poz. 729.

Należy dodać, że w razie korzystania z zasobów środowiska z przekroczeniem lub naruszeniem warunków określonych w pozwoleniu lub innej decyzji podmiot korzystający ze środowiska ponosi zarówno opłatę, administracyjną jak i karę pieniężną. Ich uiszczenie nie zwalnia z ewentualnych innych sankcji przewidywanych prawem, np. odpowiedzialności karnej.

Karę pieniężną, w drodze decyzji, nakłada wojewódzki inspektor ochrony środowiska. Podstawę stanowią wyniki pomiarów wykonanych w trakcie przeprowadzonych kontroli lub inne ustalenia stwierdzające przekroczenie lub naruszenie limitów zawartych w pozwoleniach. Na podstawie tych badań ustala się przekroczenie lub naruszenie w przeliczeniu na dobę, a w przypadku emisji gazów lub pyłów – na godzinę. Kara nosi nazwę *kary biegnącej*, gdyż jej wartość narasta odpowiednio z każdą dobą lub godziną, do czasu ustania przekroczenia lub naruszenia.

Opłaty za korzystanie ze środowiska oraz za wprowadzanie gazów lub pyłów do powietrza, wynikające z eksploatacji urządzeń, wnosi się na rachunek urzędu marszałkowskiego, zaś administracyjne kary pieniężne na rachunek wojewódzkiego inspektora ochrony środowiska. Wpływy z tytułu opłat i kar stanowią przychody Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, wojewódzkich funduszy ochrony środowiska i gospodarki wodnej oraz dochody budżetów powiatów i budżetów gmin. Kary za przekroczenie lub naruszenie warunków korzystania ze środowiska pełnią kilka istotnych funkcji. Podstawową jest funkcja prewencyjna, co oznacza, że zagrożenie poniesienia konsekwencji finansowych w formie kary powinno skłaniać do przestrzegania limitów i zasad ustalonych w pozwoleniu lub innej decyzji. Funkcja ta wywołuje właściwy skutek, gdy jest wystarczająco dotkliwa, co nie we wszystkich obszarach ochrony środowiska ma obecnie miejsce. Ważna jest też funkcja kompensacyjna, polegająca na tym, że z punktu widzenia prawa nie jest to odszkodowanie, lecz kwota mająca kompensować uszczerbek w interesie społecznym, wynikający z przekroczenia lub naruszenia warunków korzystania ze środowiska, które jest wspólnym dobrem. Z finansowego punktu widzenia można rozpatrywać jeszcze funkcję gromadzenia środków na potrzeby związane z ochroną środowiska, gdyż takie jest przeznaczenie funduszy zasilanych wpłatami kar.

Dla pełnego obrazu odpowiedzialności administracyjnej za przekroczenie lub naruszenie warunków korzystania ze środowiska należy jeszcze uwzględnić najostrzejszą formę jaką stanowi, przewidziany w art. 364 i następnych ustawy *Prawo ochrony środowiska*, **nakaz wstrzymania działalności** przez podmiot, który powoduje pogorszenie stanu środowiska w znacznych rozmiarach lub zagraża życiu lub zdrowiu ludzi. Decyzję, z rygiorem natychmiastowej wykonalności, podejmuje wojewódzki inspektor ochrony środowiska, przy czym dotyczyć ona powinna wstrzymania działalności w zakresie, w jakim jest to niezbędne dla zapobieżenia pogarszaniu się stanu środowiska.

Dopełnieniem omówionych już środków administracyjnych, służących ochronie środowiska, jest wynikająca z art. 362 i następnych ustawy *Prawo ochrony środowiska*, możliwość nałożenia przez organ ochrony środowiska (zwykle starostę, rzadziej wojewodę), w drodze decyzji, obowiązku:

- 1) ograniczenia oddziaływania na środowisko i jego zagrożenia;
- 2) przywrócenia środowiska do stanu właściwego.

W przypadku braku możliwości nałożenia obowiązku podjęcia wyżej wymienionych działań, co należy raczej rozumieć jako brak możliwości, ze względów technicznych czy ekonomicznych, spełnienia przez podmiot tego obowiązku, organ ochrony środowiska może



zobowiązać dany podmiot do uiszczenia na rzecz budżetów właściwych gmin, łącznej kwoty pieniężnej odpowiadającej wysokości szkód wynikłych z naruszenia stanu środowiska, przy czym w każdej gminie proporcjonalnie do wielkości szkód w niej zaistniałych. Opłaty te mają charakter zbliżony do odszkodowań.

Trzy spośród wymienionych wcześniej w zestawieniu ustaw dotyczących środowiska i jednocześnie przywołanych w dalszej części zdania, przewidują odrębne tzw. **opłaty produktowe**, nakładane odpowiednio:

- ustawa o *obowiązках przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i opłacie depozytowej* – na importerów i wytwórców produktów opakowanych i nieopakowanych określonych w załącznikach do ustawy;
- ustawa o *zużytych sprzęcie elektrycznym i elektronicznym* – na podmioty wprowadzające do obrotu sprzęt oraz tzw. organizacje odzysku;
- ustawa o *bateriach i akumulatorach* – na przedsiębiorcę wprowadzającego do obrotu baterie lub akumulatory, w tym zamontowane w sprzęcie lub pojazdach.

Wyżej wymienione podmioty posiadają obowiązek osiągnięcia określonych poziomów odpowiednio odzysku i recyklingu, odpadów opakowaniowych i pozaużytkowych oraz tzw. elektroodpadów oraz określonego poziomu masy zebranych zużytych baterii przenośnych i akumulatorów przenośnych. W razie nie uzyskania poziomów przewidzianych w przepisach, co uwidacznia się w rozliczeniu rocznym, podmioty te zobowiązane są do wniesienia opłaty produktowej uzależnionej od ilości lub masy odpadów i produktów brakujących do wyznaczonego im poziomu. Środki pochodzące z opłat produktowych zasilają fundusze ochrony środowiska. W przywołanych w tym akapicie ustawach przewidziane są też kary, lecz nie będą tutaj analizowane.

Ustawa *Prawo ochrony środowiska* obejmuje także, lecz w bardzo ograniczonym zakresie, odpowiedzialność cywilną<sup>15</sup> za szkody spowodowane oddziaływaniem na środowisko. Jest to zrozumiałe, gdyż podstawą roszczenia w związku z odpowiedzialnością cywilną sprawcy jest prawo podmiotowe: głównie prawo własności i prawa osobiste (zdrowie, życie), a kwestie odszkodowawcze reguluje *Kodeks cywilny* (ustawa z dnia 23 kwietnia 1964 r., Dz.U. Nr 16, poz. 93). Jeżeli więc, w wyniku zmian w stanie środowiska wywołanych przez określony podmiot, czyjeś dobra rzeczowe i/lub osobiste zostały naruszone, czego skutkiem jest szkoda bezpośrednia lub pośrednia, może on dochodzić prawa do odszkodowania od podmiotu będącego sprawcą szkody środowiskowej w oparciu o przepisy *Kodeksu cywilnego*. Ustawa *Prawo ochrony środowiska* niejako uzupełnia możliwości wynikające z *Kodeksu cywilnego*, gdyż w art. 323 ust. 1 stwierdza: „Każdy, komu przez bezprawne oddziaływanie na środowisko bezpośrednio zagraża szkoda lub została mu wyrządzona szkoda, może żądać od podmiotu odpowiedzialnego za to zagrożenie lub naruszenie przywrócenia stanu zgodnego z prawem i podjęcia środków zapobiegawczych, w szczególności przez zamontowanie instalacji lub urządzeń zabezpieczających przed zagrożeniem lub naruszeniem; w razie gdy jest to niemożliwe lub nadmiernie utrudnione, może on żądać zaprzestania działalności powodującej to zagrożenie lub naruszenie”. Nie ma w tym przepisie mowy o odszkodowaniu, a jedynie o żądaniu usunięcia lub ograniczenia zagrożenia.

<sup>15</sup> Odpowiedzialność cywilna wymaga od sprawcy szkody jej naprawienia przez przywrócenie stanu zgodnego z prawem bądź przez zapłatę poszkodowanemu odszkodowania, w wysokości stanowiącej równowartość szkody, a gdy szkoda nie powstała, lecz istnieje zagrożenie jej wystąpienia, sprawca tego zagrożenia ma obowiązek je usunąć.

W ramach tego samego, zacytowanego powyżej przepisu rozpatrywana może być zupełnie odrębna kwestia szkody – nie w dobrach konkretnego podmiotu, lecz w elementach środowiska jako takiego. W związku z istotą odpowiedzialności cywilnej, konieczne jest rozstrzygnięcie problemu prawa podmiotowego w odniesieniu do tych elementów, a to nie jest kwestia jednoznaczna [5]. Powszechnie przyjmuje się, że składniki środowiska przyrodniczego w postaci różnych dóbr natury są własnością publiczną. Zatem prawo do roszczenia z tytułu szkód w tych dobrach przysługiwać powinno organom publicznym. Nie ma wśród teoretyków prawa zgodności co do tego, jakie organy czy instytucje winny być zaliczone do organów publicznych z tego punktu widzenia. Polski ustawodawca rozstrzygnął tę kwestię w art. 323 ust. 2 ustawy *Prawo ochrony środowiska*, w którym zapisano, że: „Jeżeli zagrożenie lub naruszenie dotyczy środowiska jako dobra wspólnego, z roszczeniem, o którym mowa w ust. 1 (wyżej przytoczonym, dopisek autora), może wystąpić Skarb Państwa, jednostka samorządu terytorialnego, a także organizacja ekologiczna”<sup>16</sup>.

## Literatura

- [1] Mięka J., Kuciel S., *Gospodarka odpadami i recykling tworzyw sztucznych*, Wyd. Politechniki Krakowskiej, Kraków 2013.
- [2] [https://www.mos.gov.pl/arttykul/3686\\_konsultacje\\_spoeczne/20236\\_konsultacje\\_spoeczne\\_7\\_eap.html](https://www.mos.gov.pl/arttykul/3686_konsultacje_spoeczne/20236_konsultacje_spoeczne_7_eap.html)
- [3] Kenig-Witkowska M.M., *Prawo środowiska unii europejskiej. Wybór i wprowadzenie*, Wyd. LEX a Wolters Kluwer business, Warszawa 2012.
- [4] *Prawo ochrony środowiska*, pr. zb. pod red. J. Stelmasiaka, Wyd. LexisNexis, Warszawa 2010.
- [5] Maślak D., *Ubezpieczenia ekologiczne*, Kantor Wydawniczy „Zakamycze”, Kraków 2003.

---

<sup>16</sup> W analizowanej ustawie, zgodnie z art. 3 pkt 16, gdy mowa o organizacji ekologicznej – „rozumie się przez to organizacje społeczne, których statutowym celem jest ochrona środowiska”.



JANUSZ WALTER

## KRZEMOWE OGNIWA FOTOWOLTAICZNE – EKOLOGICZNE WYTWARZANIE ENERGII ELEKTRYCZNEJ

---

### SILICON SOLAR CELLS – ECOLOGICAL PRODUCTION OF ELECTRICITY

#### Streszczenie

W artykule omówiono zasady przetwarzania energii świetlnej na energię elektryczną ze zwróceniem uwagi na ekologiczny aspekt fotowoltaiki – jednej z technologii zapewniających tak zwaną czystą energię. Opisane zostały w skrócie metody wytwarzania krzemu do zastosowania w ogniwach fotowoltaicznych, a także budowa ogniwa krzemowego i zasada działania opartego na efekcie fotowoltaicznym. Omówiona została metoda wyznaczania sprawności ogniw oraz krzywych charakterystyk prądowo-napięciowych ogniw krzemowych wraz z ich interpretacją. Przedstawiony został wpływ prądu generowanego przez ogniwo w zależności od natężenia promieniowania widzialnego i zorientowania ogniwa względem kierunku promieniowania. Wskazano ponadto na wpływ położenia geograficznego i optycznej masy powietrza w miejscu eksploatacji ogniw na moc uzyskiwanego z nich prądu.

*Słowa kluczowe: ogniwa słoneczne, ogniwa fotowoltaiczne, fotowoltaika krzemowa*

#### Abstract

The principles of processing the light energy into the electric energy were described with paying attention to the environmental aspect of photovoltaics – one of the technologies belong to so-called green energy. Methods of producing silicon for solar cells application were described as well as the structure of the silicon cell and the working principles based on the photovoltaic effect. A method of testing the efficiency of solar cells and I-V characteristics were discussed as well as their interpretation. The influence of the electricity generated by the cell depends on intensity of visible radiation and the angle of solar cell placing to the direction of the radiation. It was drawn attention to the influence of the geographical location and the optical air mass in the place of cells exploitation for the power obtained from them.

*Keywords: solar cells, photovoltaic cells, silicon photovoltaics*

## 1. Wprowadzenie

Zapotrzebowanie na energię we współczesnym świecie ciągle wzrasta pomimo podejmowania przez firmy produkujące urządzenia zasilane prądem elektrycznym starań mających na celu obniżenie ich energochłonności. Prąd elektryczny wykorzystywany jest do zasilania coraz większej liczby urządzeń, bez których funkcjonowanie współczesnych społeczeństw wydaje się być niemożliwe. Konieczne jest więc wytwarzanie coraz większych ilości energii i to najlepiej za pomocą mało uciążliwych dla środowiska technik.

Znane i coraz szerzej stosowane są na przykład generatory prądu elektrycznego zasilane energią wiatru, a także ogniwa fotowoltaiczne. Szkodliwy wpływ na środowisko w przypadku ogniw fotowoltaicznych ma miejsce tylko na etapie ich wytwarzania. Sam proces generowania prądu elektrycznego jest dla środowiska całkowicie obojętny, a koszty produkcji najbardziej obecnie rozpowszechnionych ogniw krzemowych są coraz niższe ze względu na umasowienie produkcji i ciągłe jej doskonalenie.

Najlepszą sprawność spośród ogniw krzemowych uzyskują ogniwa zbudowane na bazie monokryształów krzemu. Ponieważ wytwarzanie monokryształów jest bardzo energochłonne, a co za tym idzie kosztowne, w systemach fotowoltaicznych zapewniających duże użyteczne moce prądu elektrycznego najczęściej stosowane są ogniwa z krzemu polikrystalicznego, który jest surowcem znacznie tańszym. Mają one jednak nieco mniejszą sprawność, wynoszącą przeciętnie około 15%. Przy takiej sprawności i czasie eksploatacji wynoszącym co najmniej 20 lub więcej lat znajdują one duże zainteresowanie nabywców na rynku fotowoltaicznym.

Ogniwa fotowoltaiczne są stosowane w trzech podstawowych obszarach: elektronika powszechnego użytku, systemy wolno stojące i systemy dołączone do sieci elektroenergetycznej. Coraz powszechniej stosowane są systemy wolno stojące średniej skali, produkujące energię elektryczną o mocy od kilku watów do kilku tysięcy watów. Znajdują one zastosowanie na obszarach oddalonych od sieci elektroenergetycznej, gdzie inne sposoby wytwarzania energii elektrycznej są znacznie droższe lub mało efektywne, oraz tam, gdzie konieczne jest stosowanie technologii nie emitujących hałasu albo szkodliwych dla otoczenia substancji. Fotowoltaiczne systemy wolno stojące wykorzystywane są na przykład do zasilania układów oświetleniowych, boi nawigacyjnych, telekomunikacyjnych stacji przekaźnikowych czy stacji meteorologicznych zlokalizowanych w trudno dostępnych miejscach. Systemy fotowoltaiczne stosowane są również do zasilania urządzeń na obszarach nie podłączonych jeszcze do sieci elektroenergetycznej.

Systemy dołączane do sieci elektroenergetycznej, które wydają się być najlepszym rozwiązaniem na terenach z rozbudowaną siecią przesyłową, umożliwiają przekazywanie ewentualnych nadwyżek energii do krajowej sieci elektroenergetycznej. Wymagają one specjalnych układów elektronicznych przetwarzających prąd stały na przemienny zgodny w fazie z prądem dostarczanym poprzez sieć, a także odpowiednich systemów pomiarowych umożliwiających sprzedaż wytworzonej energii.

W wielu zastosowaniach nie jest konieczna wysoka sprawność ogniw. W kalkulatorach i innych małych urządzeniach elektronicznych można z powodzeniem zastosować znacznie tańsze ogniwa wytwarzane w technologii cienkowarstwowej.

W ostatnich latach pojawiają się również koncepcje budowy elektrowni fotowoltaicznych na dużych pustynnych obszarach w Afryce charakteryzujących się silnym nasłonecznieniem, a następnie przesyłania energii do innych rejonów globu za pomocą bezstratnej instalacji wy-

korzystującej nadprzewodniki. Badane są także alternatywne metody wytwarzania czystego krzemu do zastosowania w ogniwach krzemowych, które mogłyby obniżyć koszty ich wytwarzania. Jedną z takich koncepcji doprowadziła do podjęcia przez japońskich naukowców prac nad metodą pozyskiwania krzemu z szeroko dostępnej i taniej krzemionki. Według ostatnich doniesień w ciągu najbliższych kilku lat technologia taka może być już opracowana.

## 2. Promieniowanie słoneczne

Do powierzchni Ziemi dociera wielokrotnie więcej energii w porównaniu z obecnym jej światowym zużyciem. Ma ona postać promieniowania elektromagnetycznego o długościach fali od około 10 nm do 1 mm, co odpowiada zakresowi promieniowania od ultrafioletowego poprzez promieniowanie widzialne mieszczące się w zakresie od 380 do 780 nm aż do promieniowania podczerwonego. Energię promieniowania podczerwonego można przechwycić za pomocą kolektorów słonecznych w wyniku czego uzyskuje się energię w postaci ciepła. Można też dokonać konwersji docierającej do powierzchni Ziemi energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną wykorzystując do tego celu ogniwa fotowoltaiczne. Działają one głównie w zakresie promieniowania widzialnego.

Natężenie promieniowania słonecznego rozumiane jako gęstość mocy promieniowania padającego w ciągu jednej sekundy na powierzchnię prostopadłą do kierunku promieniowania waha się na terenie Polski od 1000 do około 1150 W/m<sup>2</sup> w zależności od szerokości geograficznej. Najkorzystniejsze warunki pod tym względem panują na południu kraju ze względu na mniejszą odległość od równika. Z kolei największą liczbę dni słonecznych na terenie Polski mają obszary położone w środkowej części kraju.

Ocena możliwości wykorzystania energii słonecznej do zasilania ogniw fotowoltaicznych zależy od tak zwanego współczynnika *air mass* (AM). Współczynnik ten wskazuje na drogę, jaką musi pokonać promieniowanie słoneczne, aby dotrzeć do powierzchni Ziemi. Przy bezchmurnym niebie i ciśnieniu równym ciśnieniu normalnemu oraz Słońcu znajdującym się w zenicie droga promieni słonecznych do powierzchni Ziemi jest najkrótsza, a promieniowanie pochłaniane przez najcieńszą warstwę atmosfery. Wtedy współczynnik *air mass* wynosi AM1 co odpowiada natężeniu promieniowania wynoszącemu 1000 W/m<sup>2</sup>. Wartość tego współczynnika można obliczyć dla dowolnego miejsca na Ziemi znając kąt położenia Słońca na horyzoncie, co można opisać wzorem (1):

$$AM = \frac{P}{P_o \cdot \cos(\Theta)} \quad (1)$$

gdzie:

$P$  – lokalne ciśnienie atmosferyczne Pa,

$P_o$  – ciśnienie normalne, 1,013 · 10<sup>5</sup> Pa,

$\Theta$  – kąt położenia słońca nad horyzontem.

Ogniwa działają na zasadzie tak zwanego efektu fotowoltaicznego. Efekt ten, na którym oparta jest bezpośrednia konwersja energii promieniowania widzialnego na energię elektryczną po raz pierwszy zaobserwował A.E. Becquerel w 1839 roku. W roku 1954 w Bell Laboratories zbudowano pierwsze ogniwo fotowoltaiczne. Było ono wykonane z monokrystalicznego krzemu i miało sprawność wynoszącą 6%. W następnych latach na skutek szybkiego

postępu prac możliwe było już zastosowanie ogniw fotowoltaicznych w kosmosie. Obecnie dostępne w handlu moduły fotowoltaiczne, które składają się z połączonych odpowiednio ogniw fotowoltaicznych w celu uzyskania użytecznych zakresów napięć i natężeń prądu uzyskują sprawność około 15%. Największe sprawności przetwarzania energii promieniowania słonecznego (sięgające 30%) na energię elektryczną uzyskują ogniwa wytworzone z arsenku galu (GaAs). Są to jednak ogniwa znacznie droższe od ogniw bazowanych na krzemie i dlatego znajdują zastosowanie przede wszystkim tam, gdzie wymagana jest wysoka sprawność oraz istnieją ograniczenia co do ich masy lub powierzchni zajmowanej przez ogniwa.

### 3. Wytwarzanie krzemu na ogniwa fotowoltaiczne

Wytwarzanie monokryształów krzemu przydatnego do zastosowania w fotowoltaice krzemowej można zrealizować za pomocą kilku metod. Jedną z nich zapewniającą wytwarzanie monokryształów krzemu o dużych średnicach, jest metoda Czochralskiego umożliwiającą obserwację tworzącego się monokryształu.

Wzrost kryształu w tej metodzie zachodzi na drodze kierunkowej krystalizacji stopionego krzemu na monokrystalicznym zarodku umieszczonym w obracającym się uchwycie, który przemieszcza się w górę z szybkością dostosowaną do szybkości krystalizacji krzemu. Średnica kryształu otrzymywana tą metodą wynosi zwykle 15 cm, co umożliwia wytworzenie kwadratowego ogniwa o wymiarach  $10 \times 10$  cm.

Krystalizacja przebiega w temperaturze około 1770 K (powyżej temperatury topnienia krzemu) w atmosferze gazu obojętnego ze względu na dużą podatność krzemu na utlenianie. Średnica tworzącego się monokryształu zależy od szybkości krystalizacji, temperatury procesu i szybkości z jaką wyciągany i obracany jest monokryształ. Proces ulega zakończeniu po wyczerpaniu się stopionego krzemu w tyglu.

Metody otrzymywania polikrystalicznego krzemu polegają na odlewaniu krzemu do formy z zapewnieniem ukierunkowanej krystalizacji. Stosowanych jest kilka zbliżonych metod, w wyniku których uzyskuje się polikrystaliczny krzem najczęściej w kształcie prostopadłościaków, a rzadziej w postaci walców. W zależności od metody różna może być liczba defektów w krzemie, skutkiem czego są niekorzystne naprężenia albo ilość zanieczyszczeń w strefach mających kontakt z formą. Istotne znaczenie ma równomierny rozkład temperatur w całej objętości krzemu podczas krystalizacji umożliwiający uzyskanie krzemu o wysokiej jakości.

Z bloków krzemowych wycina się za pomocą piły diamentowej płytki o grubości od około 500 do 700  $\mu\text{m}$ , które następnie poddaje się szlifowaniu i polerowaniu. Po tej obróbce płytki uzyskują ostatecznie grubość od 200 do 400  $\mu\text{m}$ . W następnej kolejności w specjalnych piecach dyfuzyjnych wytwarza się złącze  $p-n$ .

### 4. Budowa ogniwa krzemowego

Typowe ogniwo fotowoltaiczne jest płytką półprzewodnikową najczęściej z krzemu mono- lub polikrystalicznego, w której uformowana została bariera potencjału w postaci złącza  $p-n$ . Grubość płytek zawiera się w granicach od 200 do 400  $\mu\text{m}$ . Na przednią i tylną

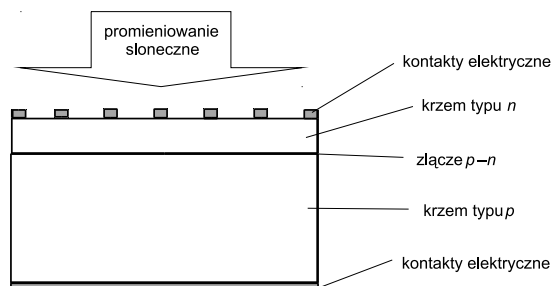


stronę płytki – odpowiednio półprzewodnik typu  $n$  oraz półprzewodnik typu  $p$  naniesione są metaliczne połączenia, będące miejscami przyłączeń przewodów elektrycznych, za pomocą których z ogniwa wyprowadzanie są ładunki elektryczne (rys. 1).

Najważniejszym elementem w ogniwie fotowoltaicznym jest półprzewodnik, którego właściwości wpływają na przechwytywanie energii fotonów, generowanie ładunków elektrycznych i ich rozdzielanie na złączu  $p-n$ .

Przez domieszkowanie krystalicznego krzemu atomami fosforu lub boru w procesie dyfuzji uzyskuje się półprzewodniki o przewodnictwie odpowiednio elektronowym – półprzewodnik typu  $n$  oraz dziurowym – półprzewodnik typu  $p$ . Wokół złącza wytworzonego na granicy półprzewodników o odmiennym typie przewodnictwa powstaje pole elektryczne na skutek różnej koncentracji dziur i elektronów.

Absorpcja fotonów o energii większej od energii z zakresu energii zabronionych dla elektronów w półprzewodniku (zakres przerwy energetycznej) powoduje pojawienie się w półprzewodniku par: elektron – dziura elektronowa. Część tak utworzonych nośników ładunków następnie zanika wskutek ponownego połączenia się dziur z elektronami. Zjawisko to zwane rekombinacją powinno być minimalizowane, aby prądy uzyskiwane z ogniwa były możliwie największe. Efektem końcowym rekombinacji jest zamiana energii fotonów na energię cieplną.



Rys. 1. Schemat budowy ogniwa krzemowego

Ponieważ w półprzewodniku z wytworzonym złączem  $p-n$  istnieje pole elektryczne, to rekombinacja zachodzi tylko w niewielkim stopniu. Tworzące się przy oddziaływaniu fotonów dziury i elektrony zmiernają pod działaniem pola elektrycznego w przeciwnych kierunkach i większość ładunków nie ulega zanikowi. Powoduje to powstawanie na złączu napięcia elektrycznego – efekt fotowoltaiczny. Pole elektryczne istniejące wokół złącza  $p-n$  umożliwia wykorzystanie półprzewodnika do bezpośredniej zamiany energii słonecznej na elektryczną w sposób czysto elektronowy, bez udziału reakcji chemicznych co jest charakterystyczne dla ogniw działających w oparciu o złącze  $p-n$ .

## 5. Zasada działania ogniwa krzemowego

Atom krzemu w stanie podstawowym, który jest stanem stabilnym ma zawsze najniższą możliwą energię. Stany atomu powodowane na przykład dostarczeniem dodatkowej energii w postaci ciepła albo w postaci promieniowania elektromagnetycznego charakteryzują się

większą od podstawowej energii atomu i odpowiadają stanowi atomu wzbudzonego. Zjawisku temu towarzyszy pochłonięcie kwantu promieniowania zgodnie z równaniem (2). Dostarczenie energii wiąże się ze zmianą położenia elektronów z powłoki położonej bliżej jądra na powłokę bardziej oddaloną od niego. Warunkiem takiego efektywnego ruchu elektronów generującego prąd elektryczny jest dostarczenie do atomu energii umożliwiającej uzyskanie przez elektrony energii z zakresu pasma przewodzenia właściwych dla danego półprzewodnika:

$$\Delta E_1 = h \cdot \nu \quad (2)$$

gdzie:

$\Delta E_1$  – różnica energii jednego elektronu po przyjęciu kwantu promieniowania  $J$ ,

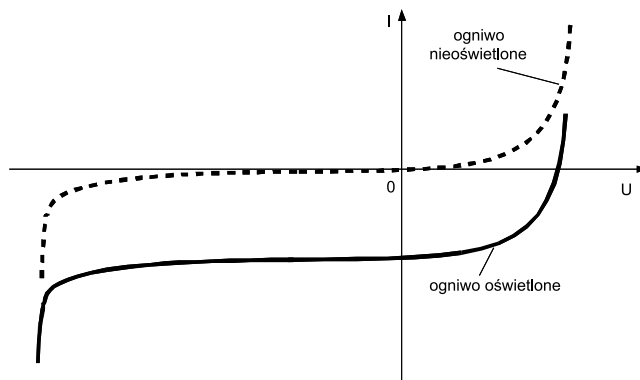
$h$  – stała Plancka  $J \cdot s$ ,

$\nu$  – częstotliwość promieniowania  $1/s$ .

Szerokość przerwy wzbronionej w półprzewodniku krzemowym jest na tyle mała, że energia części fotonów promieniowania widzialnego padających na ogniwo jest wystarczająca, aby w paśmie przewodzenia mogły pojawić się przemieszczające się elektrony, które mogą być wyprowadzone poza ogniwo w postaci prądu elektrycznego. Jeżeli natomiast energia fotonów jest zbyt mała aby wzbudzić elektrony do energii z zakresu pasma przewodzenia to wskutek wzrostu całkowitej energii wewnętrznej w półprzewodniku pojawiają się wówczas większe oscylacje atomów wokół węzłów sieci, ale nie następuje przesunięcie elektronów do pasma przewodzenia.

Złącze  $p-n$  w ogniwie krzemowym pod względem budowy fizycznej jest takim samym złączem  $p-n$  jak złącze w diodzie półprzewodnikowej. Różnią się one natomiast wymiarami, co wynika z konieczności zastosowania znacznie większych powierzchni czułych na promieniowanie świetlne w ogniwie fotowoltaicznym w porównaniu z powierzchnią złącza w diodzie półprzewodnikowej. Ponieważ natura złącza w obydwu przypadkach jest identyczna, nieoświetlone krzemowe ogniwo fotowoltaiczne ma charakterystykę o takim samym teoretycznym przebiegu jak krzemowa dioda półprzewodnikowa.

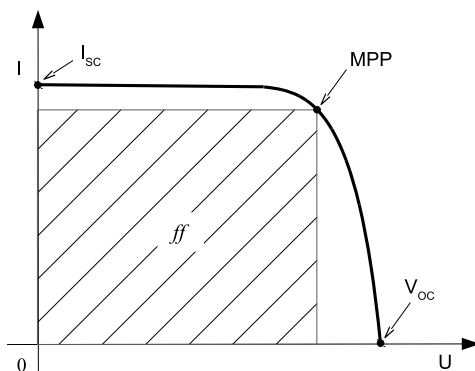
W wyniku oświetlenia złącza (rys. 2) następuje przesunięcie krzywej w kierunku III i IV ćwiartki układu współrzędnych, przy czym najistotniejszy jest przebieg krzywej w IV ćwiartce, ponieważ opisuje on napięcia i natężenia prądów możliwe do uzyskania z ogniwa. Krzywa w III ćwiartce odzwierciedla natomiast zmiany przewodzenia ogniwa spolaryzowanego w kierunku zaporowym.



Rys. 2. Krzywe prądowo-napięciowe ogniwa krzemowego

Charakterystyki prądowo-napięciowe ogniw słonecznych przedstawia się najczęściej w układzie współrzędnych zilustrowanym na rys. 3. Cały zakres użytecznych prądów i napięć zawarty jest w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych co uzyskano poprzez przekształcenie za pomocą symetrii osiowej krzywej charakterystyki  $I-U$  względem osi odciętych.

Z krzywej  $I-U$  odczytać można wartości charakteryzujące badane ogniwo, takie jak maksymalne możliwe do uzyskania natężenie prądu  $I_{sc}$ , maksymalne napięcie  $V_{oc}$ , maksymalną moc ogniwa (MPP – punkt mocy maksymalnej) i wynikające z niej optymalne warunki jego eksploatacji zapewniające pełne wykorzystanie generowanej przez ogniwo mocy (rys. 3).



Rys. 3. Krzywa  $I-U$  ogniwa fotowoltaicznego z naniesionymi punktami charakterystycznymi

Iloraz mocy maksymalnej możliwej do uzyskania z ogniwa i hipotetycznej mocy wynikającej z iloczynu napięcia obwodu otwartego (maksymalnego napięcia  $V_{oc}$ , natężenia prądu zwarcia  $I_{sc}$  (maksymalnego natężenia) stosowany jest do oceny strat mocy prądu elektrycznego w ogniwie. Iloraz ten nazywany współczynnikiem wypełnienia zdefiniowany jest równaniem (3):

$$ff = \frac{V_{MPP} \cdot I_{MPP}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (3)$$

gdzie:

- $ff$  – współczynnik wypełnienia,
- $V_{MPP}$  – napięcie w punkcie mocy maksymalnej  $V$ ,
- $I_{MPP}$  – natężenie prądu w punkcie mocy maksymalnej  $A$ ,
- $V_{oc}$  – napięcie obwodu otwartego  $V$ ,
- $I_{sc}$  – prąd zwarcia ogniwa  $A$ .

Spśród dwóch ogniw różniących się tylko współczynnikiem wypełnienia większą moc można uzyskać z tego ogniwa, które ma większą jego wartość.

Moc uzyskiwana w punkcie MPP (rys. 3) powiązana jest ze współczynnikiem wypełnienia  $ff$  następującym równaniem (4):

$$P_{MPP} = V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot ff \quad (4)$$

gdzie:

- $P_{MPP}$  – moc w punkcie MPP (moc maksymalna)  $W$ ,
- $V_{oc}$  – napięcie obwodu otwartego  $V$ ,

- $I_{sc}$  – prąd zwarcia ogniwa A,  
 $ff$  – współczynnik wypełnienia.

Jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących ogniwo fotowoltaiczne jest jego sprawność. Sprawność konwersji promieniowania słonecznego na energię elektryczną określana jest jako stosunek maksymalnej mocy prądu elektrycznego uzyskiwanej z ogniwa zdefiniowanej równaniem (3) do mocy promieniowania świetlnego padającego na powierzchnię ogniwa. Zależność tę opisuje równanie (5):

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_l} \cdot 100 \quad (5)$$

gdzie:

- $\eta$  – sprawność ogniwa %,  
 $P_{MPP}$  – moc w punkcie MPP (moc maksymalna) W,  
 $P_l$  – moc promieniowania świetlnego W,

Badania sprawności ogniw wykonuje się stosując źródło światła o składzie widmowym zbliżonym do światła słonecznego i o ustalonym natężeniu wynoszącym 1000 W/m<sup>2</sup>, co zapewnia możliwość porównywania wyników uzyskiwanych w różnych laboratoriach.

Po uwzględnieniu sprawności ogniw oraz warunków atmosferycznych i położenia geograficznego określić można moc, jaką można uzyskać z systemu fotowoltaicznego. Sprawność ogniw fotowoltaicznych, tak jak innych elementów półprzewodnikowych, zależy w dużym stopniu od temperatury, w jakiej pracują. Ogniwa fotowoltaiczne wykazują znaczny spadek sprawności wraz ze wzrostem temperatury, co wymusza zapewnienie możliwie najlepszego chłodzenia ogniwa.

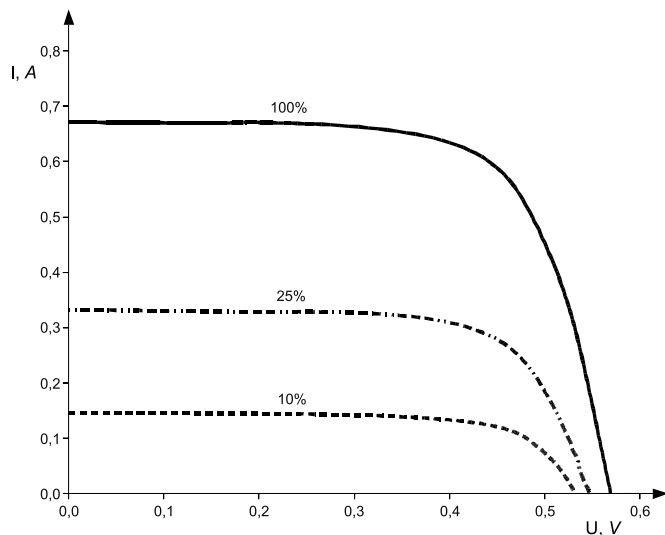
## 6. Eksperymentalne stanowisko do wyznaczania charakterystyk prądowo-napięciowych ogniw

Na eksperymentalnym stanowisku wyposażonym w halogenowe źródło światła umożliwiającym wyznaczenie charakterystyk prądowo-napięciowych ogniwa o maksymalnych wymiarach 10 × 10 cm przeprowadzono testowe próby sprawdzające. Stanowisko wyposażone jest w stabilizowany układ zasilania źródła światła oraz możliwość regulacji odległości pomiędzy źródłem światła i badanym ogniwem. Takie rozwiązanie umożliwia zmianę natężenia światła przy zachowaniu jego stałego składu spektralnego. Natężenie prądu zasilającego źródło światła nie może być zmniejszane w celu uzyskania mniejszego natężenia światła, ponieważ lampa pracowałaby w niższej temperaturze, co skutkowałoby zmianą temperatury barwowej. Obrotowa konstrukcja układu montowania ogniwa pozwala na jego zorientowanie względem kierunku promieniowania pod kątem od 0 do 90°.

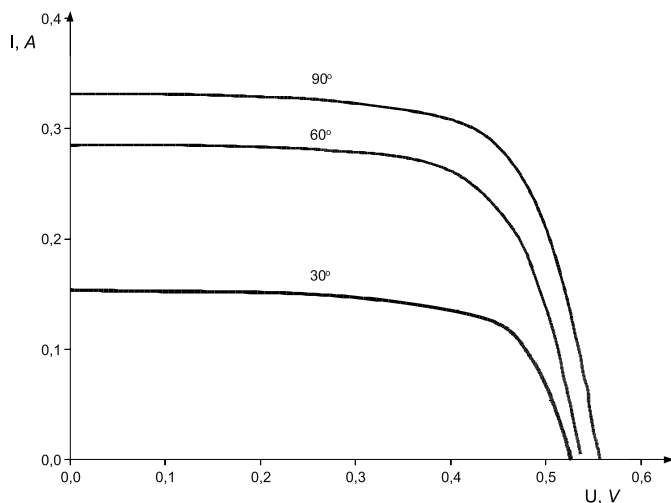
Na rys. 4 zamieszczono typowe krzywe prądowo-napięciowe uzyskane na tym stanowisku badawczym podczas pomiarów krzemowego ogniwa polikrystalicznego. Ogniwo oświetlone było światłem padającym prostopadle do jego powierzchni. Widoczne jest charakterystyczne, około dwukrotne zmniejszenie się maksymalnego natężenia prądu przy czterokrotnym zmniejszeniu się natężenia promieniowania światła padającego na ogniwo. Zmniejszeniu ulega również maksymalne napięcie uzyskiwane z ogniwa. Spadek ten nie jest jednak tak znaczny, jak w przypadku natężenia prądu. Kolejne zmniejszenie natężenia światła do 10%

wartości początkowej spowodowało ponad dwukrotne obniżenie się natężenia prądu i dalsze zmniejszanie się napięcia obwodu otwartego.

Z przeprowadzonych badań wynika, że wpływ natężenia światła na prądy uzyskiwane z ogniwa jest bardzo znaczący (rys. 4), co wymaga rozważenia celowości instalowania krzemowych ogniw fotowoltaicznych w miejscach o słabym nasłonecznieniu.



Rys. 4. Krzywe prądowo-napięciowe fotowoltaicznego ogniwa krzemowego oświetlonego światłem o różnych natężeniach



Rys. 5. Krzywe prądowo-napięciowe fotowoltaicznego ogniwa krzemowego zorientowanego względem źródła światła pod różnymi kątami

Nie mniej istotne jest również właściwe usytuowanie ogniw względem kierunku padającego promieniowania. Oznacza to, że uzyskanie dużych mocy wytwarzanego przez ogniwa prądu wymaga ciągłego utrzymywania płaszczyzny ogniwa w kierunku prostym do kierunku promieni słonecznych.

Zamieszczone na rys. 5 krzywe prądowo-napięciowe uzyskane dla ogniwa krzemowego ustawionego pod kątami 90, 60 i 30° wskazują na duże straty gęstości ładunku przy zmniejszającym się kącie padania promieniowania. Rozwiązaniem w tym przypadku są systemy automatycznego pozycjonowania ogniw względem słońca. Są one jednak kosztowne i mogą być zastosowane w dużych instalacjach fotowoltaicznych. Częściej stosowane są nieruchome ustawienia ogniw względem słońca dobrane tak, aby w okresie największego nasłonecznienia ogniwa zorientowane były prostopadle w stosunku do kierunku promieni słonecznych.

## 7. Rozpowszechnienie systemów fotowoltaicznych

W ostatnich latach energia pozyskiwana z systemów fotowoltaicznych ma coraz większy udział w ogólnoswiatowym bilansie wytwarzanej energii elektrycznej. Szczególnie dużą aktywność w tym zakresie wykazują kraje azjatyckie, takie jak: Japonia, Chiny czy Korea Południowa, a także kraje europejskie, wśród których najwięcej instalacji fotowoltaicznych funkcjonuje w Niemczech.

W Polsce, pomimo występujących często dni pochmurnych, nasłonecznienie należy uznać za wystarczające do efektywnego wykorzystania modułów fotowoltaicznych jako własnego, niezależnego źródła zasilania w energię elektryczną domu czy firmy. Systemy fotowoltaiczne wytwarzają energię w ciągu dnia, gdy pobór energii w gospodarstwie domowym jest najmniejszy co oznacza, że wygenerowana energia najczęściej nie może być w całości zużyta. Nadmiar energii generowanej przez system może być sprzedawana przez liczniki dwukierunkowe lub oddzielne układy pomiarowe do sieci energetycznej.

W warunkach polskich koszt instalacji fotowoltaicznej jest jednak wciąż duży, co powoduje, że prywatne instalacje są w kraju stosunkowo rzadko spotykane. Inwestycja zwraca się zwykle po około 10 latach przy trwałości modułów fotowoltaicznych wynoszącej 20 lub więcej lat. Systemy fotowoltaiczne są praktycznie systemami bezobsługowymi, niemniej należy zwrócić uwagę na utrzymywanie ich w odpowiedniej czystości, aby uzyskiwały oczekiwane parametry, a także okresowo kontrolować stan połączeń elektrycznych narażonych na oddziaływanie czynników atmosferycznych. Bezsprzecznie największą zaletą instalacji fotowoltaicznych jest brak ich oddziaływania na środowisko, a także dywersyfikacja źródeł energii w przypadku dużego ich rozpowszechnienia.

## Literatura

- [1] Kazmerski L.L., *Photovoltaic: A review of cell and module technologies*, Renewable Sustainable Energy Rev., 1, 1997, 71-170.
- [2] Żukowski P., *Ogniwa fotowoltaiczne dla energetyki słonecznej – zagadnienia materiałowe*. Politechnika Lubelska, Lublin 2006.
- [3] Jarzębski Z., *Energia słoneczna. Konwersja fotowoltaiczna*, PWN, Warszawa 1990.

- [4] Lewandowski W.M., *Proekologiczne źródła energii odnawialnej*, WNT, Warszawa 2002.
- [5] Goetzberger A., Hoffmann V.U., *Photovoltaic solar energy generation*, Springer – Verlag, Berlin 2005.
- [6] Nijs J., Sivothythaman S., Szlufcik J., De Clercq K., Duerinckx F., Van Kerschaver E., Einhaus R., Poortmans J., Vermeulen T., Mertens R., *Overview of solar cell technologies and results on high efficiency multicrystalline silicon substrates*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 48, 1997, 199-217.
- [7] Lipiński M., Panek P., Ciach R., *The industrial technology of crystalline silicon solar cells*, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5, 2003, 1365-1371.
- [8] Panek P., Lipiński M., Beltowska-Lehman E., Drabczyk K., Ciach R., *Industrial technology of multicrystalline silicon solar cells*, *Opto-Electronics Review*, 11, 4, 2003, 269-275.
- [9] Rodacki T., Kandyba A., *Przetwarzanie energii w elektrowniach słonecznych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000.
- [10] Goetzberger A., Hebling Ch. *Photovoltaic materials, past, present, future*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 62, 2000, 1-19.
- [11] Klugmann E., Klugmann-Radziemska E., *Alternatywne źródła energii. Energetyka fotowoltaiczna*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1999.
- [12] Lewandowski W., *Proekologiczne źródła energii odnawialnej*, WNT, Warszawa 2002.
- [13] Tytko R., *Odnawialne źródła energii. Wybrane zagadnienia*, Eco Investment sp. z o.o., Kraków 2006.
- [14] Nelson J., *The Physics of Solar Cells*, Imperial College, UK 2003.
- [15] Godlewski J., *Generacja i detekcja promieniowania optycznego*, PWN, Warszawa 1997.





JANUSZ WALTER

WYKORZYSTANIE NANOMATERIAŁÓW  
W BARWNIKOWYCH OGNIWACH FOTOWOLTAICZNYCH

---

APPLICATION OF NANOMATERIALS IN DYE SENSITIZED  
SOLAR CELLS

Streszczenie

W artykule przedstawiono budowę ogniwa barwnikowego, omówiono materiały wykorzystywane do budowy elektrod, a także zwrócono uwagę na stosowane elektrolity i barwniki oraz ich wpływ na właściwości ogniwa. Omówiono zasadę działania ogniwa barwnikowego oraz opisano wybrane metody wytwarzania elektrod ogniwa: elektrody półprzewodnikowej oraz elektrody z warstwą katalityczną. Ponadto wskazano na metodę spektroskopii impedancyjnej jako przydatną do badania charakterystyki katody w ogniwie.

*Słowa kluczowe: ogniwa barwnikowe, nanokrystaliczna elektroda tlenkowa, warstwa katalityczna, spektroskopia impedancyjna*

Abstract

The basic structure of dye sensitized solar cell was described as well as materials used for building electrodes were discussed. Electrolytes and dyes and influence of them on properties of the dye sensitized solar cell was also mentioned. The working principles of the cell were discussed as well as chosen methods of producing electrodes for the cell: the semiconductor electrode and the electrode with catalytic layer. Moreover impedance spectroscopy was pointed as a useful method for examining the characterization of the cathode in the cell.

*Keywords: dye sensitized solar cells, nanocrystalline oxide electrode, catalytic layer, impedance spectroscopy*

## 1. Wprowadzenie

W ostatnich latach za sprawą regulacji Unii Europejskiej, kładących nacisk na ochronę środowiska, szczególnym zainteresowaniem cieszą się odnawialne źródła energii. Rozwijane są ekologiczne sposoby wytwarzania energii elektrycznej, charakteryzujące się brakiem emisji substancji szkodliwych. Można do nich zaliczyć energię elektryczną uzyskiwaną z wykorzystaniem energii wiatru, energii geotermalnej, a także energii słonecznej. Podstawową zaletą fotowoltaiki jest pozyskiwanie energii w sposób czysty, nie wymagający dostarczania paliw, nie prowadzący ponadto do emisji zanieczyszczeń.

Znane i dostępne na rynku są coraz szerzej stosowane ogniwa krzemowe działające w oparciu o złącze  $p-n$ . Wytwarzanie ogniw bazowanych na złączu  $p-n$  jest jednak kosztowne ze względu na konieczność stosowania bardzo czystych materiałów wymagających zaawansowanych i energochłonnych technologii. Stąd na drodze do obniżenia kosztów materiałowych pojawiło się wiele innych koncepcji budowy ogniw fotowoltaicznych działających na zasadzie wykorzystania innych zjawisk.

W tym rozdziale omówiony zostanie nowy typ ogniwa fotowoltaicznego opracowywanego głównie przez europejskie i azjatyckie zespoły badawcze. Jest to tak zwane ogniwo barwnikowe, które może stanowić alternatywę dla ogniwa krzemowego bazującego na krzemie amorficznym. Pomysł na budowę na tego rodzaju ogniw pojawił się w wyniku obserwacji roślin, które jak wiadomo pozyskują energię dzięki procesowi fotosyntezy. Stopień zaawansowania prac nad ogniwami barwnikowymi umożliwia obecnie uzyskiwanie akceptowalnych sprawności konwersji promieniowania widzialnego na energię elektryczną.

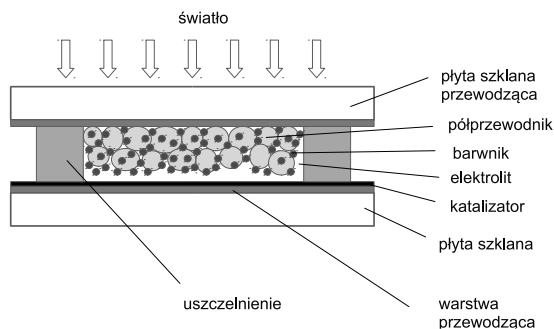
## 2. Budowa ogniwa barwnikowego

Ogniwo barwnikowe oznaczane w literaturze anglojęzycznej skrótem DSSC (ang. *Dye Sensitized Solar Cell*) wykorzystuje półprzewodniki w postaci tlenków metali charakteryzujące się szerokim zakresem energii wzbudzenia elektronów. Energia większości fotonów nie jest wystarczająco duża, aby mogło nastąpić wzbudzenie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodzenia. Powoduje to konieczność zastosowania substancji pośredniczącej w tym zjawisku. Do tego celu, idąc za przykładem obserwowanym w naturze, zastosowano barwniki organiczne pochodzenia roślinnego o budowie przypominającej chlorofil.

Ogniwa barwnikowe w odróżnieniu od konwencjonalnych ogniw półprzewodnikowych zaliczane są do grupy ogniw fotoelektrochemicznych to jest takich, w których wykorzystywany jest elektrolit zawierający jony umożliwiające przemieszczanie się ładunków. Pierwsze działające ogniwo tego rodzaju zostało zbudowane w latach siedemdziesiątych XX wieku i osiągnęło sprawność około 0,01%. Jedną z przyczyn tak małej jego sprawności była mała czynna powierzchnia półprzewodnika. Problem ten rozwiązali O'Regan i Grätzel, którzy w roku 1991 opublikowali w czasopiśmie *Nature* kluczowy dla technologii ogniw barwnikowych artykuł. Opisali w nim wyniki badań, w których wykorzystano mezoporowatą nanokrystaliczną półprzewodnik tlenkowy w postaci tlenku tytanu  $TiO_2$  odmiany anataz. Sprawność ogniwa z takim półprzewodnikiem znacząco wzrosła, co stało się bezpośrednią przyczyną znacznego zwiększenia zainteresowania grup badawczych tymi ogniwami. Ba-

dacze zwrócili również uwagę środowisk naukowych na znacznie lepsze właściwości tych ogniw przy słabym natężeniu światła w porównaniu z ogniwami bazującymi na złączu  $p-n$  co stwarza możliwości ich zastosowania wewnątrz pomieszczeń.

Standardowe ogniwo barwnikowe ma budowę warstwową (rys. 1). Pomiędzy dwoma jednostronnie przewodzącymi płytami szklanymi umieszczony jest półprzewodnik pokryty barwnikiem oraz elektrolit i katalizator. Płyty szklane pokryte są z jednej strony tlenkiem cyny modyfikowanym antymonem ( $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ), który jest przezroczysty i w niewielkim tylko stopniu ogranicza transparentność szkła. Na jednej z płyt szklanych umieszczony jest porowaty półprzewodnik tlenkowy. Elektroda ta stanowiąca anodę jest czuła na promieniowanie widzialne. Może ona być wykonana z dowolnego półprzewodnika charakteryzującego się odpowiednią szerokością przerwy wzbronionej wynoszącą najlepiej około 3 eV. Do przygotowania tej elektrody mogą być użyte na przykład tlenki cyny, wolframu, tantalum, niobu, cynku, tytanu i inne. Wyniki badań raportowanych w ostatnich latach wskazują na najlepsze właściwości tlenku tytanu do tego zastosowania.



Rys. 1. Schemat budowy ogniwa barwnikowego

Druga elektroda ogniwa zbudowana jest z takiej samej płyty szklanej, pokrytej również transparentną warstwą przewodzącą, na której umieszczony jest dodatkowo katalizator. Bierze on udział w transporcie ładunków pomiędzy elektrodą i jest niezbędny do prawidłowego przebiegu reakcji redoksowych w elektrolicie sam się przy tym nie zużywając. Najlepszym katalizatorem możliwym do zastosowania w ogniwie barwnikowym jest platyna. Możliwe jest też zastosowanie grafitu charakteryzującego się nieco gorszymi właściwościami albo węgla w postaci nanocząstek. Istotne jest, aby katalizator miał możliwie największą powierzchnię właściwą, ponieważ reakcje redoks przebiegają na jego powierzchni. Uzyskać to można wytwarzając katalizator w postaci nanocząstek.

Półprzewodnik tlenkowy stanowi mezoporowata warstwa o grubości około 10  $\mu\text{m}$  zbudowana z nanokrystalicznego tlenku tytanu wytworzona przez spiekanie nanocząstek  $\text{TiO}_2$  o średniej wielkości wynoszącej 20 nm przeprowadzone bezpośrednio na płycie szklanej. Przez pory w warstwie tlenku do powierzchni nanocząstek doprowadzony i osadzony na nich jest barwnik. Jest on konieczny, aby elektrony generowane za pomocą fotonów uzyskały energię z zakresu pasma przewodzenia półprzewodnika tlenkowego, którego przewodnictwo ma charakter elektronowy – jest to półprzewodnik typu  $n$ . Duża powierzchnia właściwa nanokrystalicznego tlenku tytanu z zaadsorbowanym na niej barwnikiem umożliwia efektywne przechwycenie dużej liczby fotonów i zamianę ich energii na energię elektryczną.

Zastosowane mogą być barwniki organiczne naturalnego pochodzenia w postaci ekstraktów z roślin lub barwniki syntezowane sztuczne. Podstawową różnicą pomiędzy nimi jest skład spektralny światła, które może być efektywnie absorbowane. Aby ogniwo miało wysoką sprawność konwersji promieniowania słonecznego na prąd elektryczny zastosowany w nim barwnik powinien absorbować fotony w całym zakresie promieniowania widzialnego od 380 do 760 nm. Dalsze zwiększenie sprawności możliwe jest, jeżeli barwnik absorbuje również promieniowanie w zakresie bliskiej podczerwieni. Budowa strukturalna barwnika powinna zapewniać ponadto bardzo krótki czas wstrzykiwania elektronu z barwnika do półprzewodnika, na którym jest zaadsorbowany, aby ograniczyć do minimum straty ładunku elektrycznego wywołane procesem odwrotnym. Proces odwrotny nazywany rekombinacją prowadzi do zaniku ładunków.

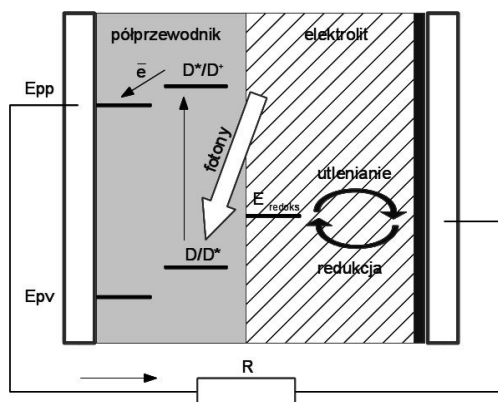
Barwniki syntetyczne rozwijane na przestrzeni ostatnich lat mają obecnie znacznie większe znaczenie praktyczne w porównaniu z barwnikami naturalnymi, ponieważ sprawdzają się one lepiej w ogniwach od barwników naturalnych umożliwiając zbudowanie ogniw o większej sprawności. Jednymi z najlepszych barwników syntetycznych wytworzonych specjalnie do zastosowania w ogniwach barwnikowych są kompleksowe związki metaloorganiczne z rutenem opracowane w laboratorium EPFL w Lozannie. Przykładem takich barwników są barwniki o oznaczeniach N719, N3, Z907 albo N749 dostępne w handlu i wytwarzane przez firmę Solaronix.

Elektrolit, który wypełnia przestrzeń pomiędzy elektrodami, jest najczęściej elektrolitem z organicznym rozpuszczalnikiem o niskiej lepkości, co zapewnia dobre zwilżenie nanostrukturalnej elektrody półprzewodnikowej, zawierającym ponadto jony jodu  $I^-$  oraz  $I_3^-$  stanowiące parę redoks pośredniczącą w transporcie ładunków. W elektrolicie znajdują się także inne substancje organiczne, których zadaniem jest na przykład zwiększenie jego trwałości. Rozpuszczalnikiem jest najczęściej acetonitryl  $CH_3CN$ , ciekły związek chemiczny charakteryzujący się wysoką lotnością. Posiada on silne właściwości penetrujące, co zapewnia jego dobre wnikanie w pory nanostrukturalnej elektrody tlenkowej. Powyższe właściwości acetonitrylu przyczyniają się do dużego wzrostu ciśnienia w ogniwie, którego temperatura znacznie wzrasta podczas normalnej eksploatacji w warunkach silnego nasłonecznienia, co może prowadzić do rozszczelnienia ogniwa i jego uszkodzenia. Problem ten próbuje się rozwiązać przez zastosowanie innych elektrolitów charakteryzujących się mniejszą lotnością, takich jak ciecze jonowe. Ogniwa testowe w których je zastosowano nie uzyskują jednak niższej sprawności.

Duże straty ładunku mają miejsce na rezystancjach połączeń elektrycznych, które muszą być wykonane bezpośrednio na płycie szklanej, aby możliwe było uzyskanie użytecznych napięć. Jeszcze większe straty są na rezystancji warstwy przewodzącej płyt szklanych. Można je zmniejszać stosując grubszą warstwę przewodzącą ( $SnO_2:Sb$ ) dzięki czemu jej oporność maleje. Skutkiem ubocznym zastosowania płyt szklanych o większej grubości warstwy przewodzącej jest jednak pogorszenie transparentności szkła, co zmniejsza natężenie światła docierającego do półprzewodnika. Kompromisowym rozwiązaniem jest najczęściej stosowane szkło z warstwą przewodzącą o rezystancji powierzchniowej równej  $16 \Omega$ .

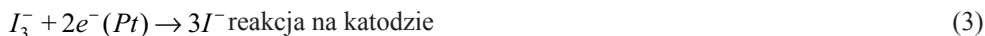
### 3. Zasada działania ogniwa barwnikowego

Podstawą działania ogniwa jest odtwarzalny proces fotoelektrochemiczny podobny do procesu fotosyntezy zachodzącego w większości roślin. Energia fotonów padających na barwnik D jest przez barwnik absorbowana (rys. 2). W wyniku tego zjawiska elektrony barwnika wzbudzone są do wyższego stanu energetycznego – barwnik znajduje się w stanie  $D^*$  (1). Następnie elektrony z wzbudzonego barwnika wstrzykiwane są do półprzewodnika tlenkowego (2). Jest to możliwe, ponieważ ich energia znajduje się w zakresie energii pasma przewodzenia. Wstrzyknięcie elektronów z barwnika do półprzewodnika powoduje równocześnie jonizację cząsteczek barwnika do stanu  $D^+$ . Wprowadzone do półprzewodnika elektrony poruszają się przez spieczone ze sobą nanocząstki tlenku tytanu dzięki powstającemu polu elektrycznemu w kierunku warstwy przewodzącej, na której osadzony jest tlenek. W związku z tym na tej elektrodzie ogniwa pojawiają się ładunki ujemne – elektroda jest anodą będącą źródłem elektronów. Elektrony z anody przez dołączony do ogniwa odbiornik prądu przemieszczają się w kierunku dodatniej katody – drugiej elektrody. Zachodzą na niej z udziałem warstwy katalitycznej reakcje przy udziale jonów jodu (3), w wyniku których możliwy jest powrót cząsteczek barwnika ze stanu jonowego  $D^+$  do stanu podstawowego D (4). W ten sposób obieg elektronów ulega zamknięciu.



Rys. 2. Zasada działania ogniwa barwnikowego

Cały cykl pracy ogniwa można zapisać za pomocą następujących reakcji:



Powyższe równania (1), (2), (3) i (4) wskazują na istotny wpływ wszystkich elementów ogniwa na jego sprawność. Wysoka sprawność ogniwa barwnikowego jest wynikiem łącznego efektu dobrze dobranych właściwości fizykochemicznych poszczególnych jego składników. Największe znaczenie ma budowa i rodzaj półprzewodnikowej elektrody, na której zachodzi proces generowania elektronów. Jak już wspomniano, w ogniwie DSSC wprowadzanie elektronu do półprzewodnika o możliwie największym rozwinięciu powierzchni dokonywane jest przez cząsteczki barwnika zadsorbowanego na jego powierzchni – im większa powierzchnia tym lepiej. Źle dobrany barwnik, elektrolit czy też katalizator mogą jednak uniemożliwić działanie ogniwa lub znacznie pogorszyć jego właściwości.

#### 4. Wytwarzanie nanostrukturalnej elektrody tlenkowej

Istnieje wiele chemicznych metod wytwarzania nanocząstek tlenku tytanu znanych z inżynierii nanomateriałów. Niektóre z nich mogą być zastosowane do wytwarzania tlenku, o właściwościach umożliwiających jego zastosowanie w ogniwach barwnikowych. Dużą powtarzalność i odpowiednią wielkość nanocząstek zapewnić można na przykład za pomocą metody zol–żel. W handlu dostępnych jest również kilka rodzajów nanokrystalicznego tlenku tytanu o odpowiednich właściwościach. Jednym z nich jest często stosowany tlenek tytanu o oznaczeniu handlowym P25 firmy Degussa. Charakteryzuje się on średnią wielkością nanocząstek wynoszącą 25 nm.

Nanocząstki tlenku tytanu nanoszone są na płyty szklane z warstwą przewodzącą za pomocą techniki sitodruku. W tym celu przygotowywane są specjalne pasty składające się z nanocząstek tlenku i odpowiednio dobranych substancji organicznych dzięki którym możliwe jest drukowanie warstw. Substancje te mają zapewnić dobrą drukowalność past, ale muszą być też łatwo usuwalne w temperaturach nie wpływających niekorzystnie na właściwości nanocząstek. Po nadrukowaniu past na podłoże wytworzoną warstwę poddaje się powolnemu suszeniu, a następnie spiekaniu, co zapewnia dobre jej połączenie z podłożem przewodzącym, a także powoduje wytworzenie się koniecznych połączeń pomiędzy nanocząstkami. Ponieważ tlenek tytanu jest materiałem nanokrystalicznym temperatura jego spiekania jest znacznie niższa od temperatury spiekania materiału o mikrometrowych wielkościach cząstek. Zależy ona również od składu fazowego tlenku. Komercyjny tlenek P25 zawiera około 70% odmiany krystalicznej o nazwie anataz i 30% wysokotemperaturowej odmiany o nazwie rutil, co powoduje, że spiekanie mające na celu wytworzenie mezoporowatej warstwy, może być przeprowadzone w stosunkowo niskiej temperaturze wynoszącej około 450°C Po 30 minutach spiekania w tej temperaturze, podczas którego, z nadrukowanej warstwy usuwane są również organiczne składniki pasty warstwa tlenkowa uzyskuje grubość około 10 μm. Jest ona spieczona w stopniu zapewniającym trwałe połączenia pomiędzy nanocząstkami i charakteryzuje się odpowiednią porowatością. Wydłużenie czasu spiekania lub zwiększenie temperatury powoduje niekorzystne zmniejszenie się porowatości a tym samym zmniejszenie powierzchni, na której może być zaadsorbowany barwnik.

Mezoporowata warstwa półprzewodnika o takich właściwościach jest następnie nasączana barwnikiem.



## 5. Katoda z nanocząstkami platyny

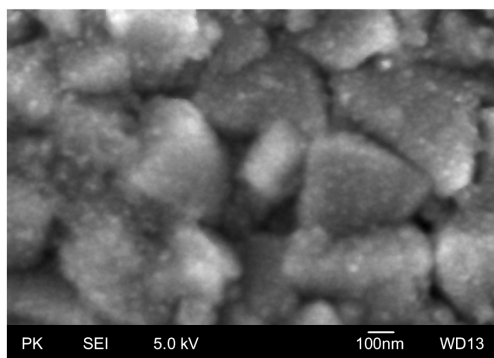
Druga elektroda ogniwa, podobnie jak opisana powyżej elektroda z półprzewodnikiem, zbudowana jest również z płyty szklanej z warstwą przewodzącą, na której zamiast warstwy tlenkowej wytworzona jest warstwa katalityczna.

Jak już poprzednio wspomniano, na katodzie ogniwa konieczny jest właściwie dobrany katalizator o odpowiednich właściwościach, aby ogniwo mogło prawidłowo funkcjonować. Jeżeli powierzchnia katalizatora będzie zbyt mała lub będzie on miał nieodpowiednie właściwości do katalizowania reakcji pomiędzy jonami jodu zawartymi w elektrolicie, to nie będzie możliwości wykorzystania większości elektronów generowanych w ogniwie i tym samym sprawność ogniwa będzie mała. Rozwiązaniem powyższego jest zastosowanie nanokrystalicznego katalizatora o dużej powierzchni właściwej uczestniczącej w katalizowaniu reakcji chemicznej. Do tego celu można zastosować nanocząstki platyny otrzymane z rozkładu kwasu platynowego jak również wytworzone za pomocą metody wykorzystującej rozkład prekursorów platynowych w środowisku bezwodnym. Druga z wymienionych metod umożliwia bezpośrednie wytworzenie nanocząstek platyny na podłożu, a ponadto może być również wykorzystana do wytwarzania nanocząstek, z pomocą których można przygotować pasty. Pasty te mogą być następnie zastosowane w technice sitodruku.

W metodzie opartej na wykorzystaniu prekursorów, znanej również pod nazwą „metoda poliol” substancją wyjściową do wytwarzania nanocząstek są prekursor platyny w postaci chlorku platynowo-potasowego  $K_2PtCl_6$  lub chlorku platynowego  $PtCl_4$ . Substancje te roztwarza się w glikolach, na przykład w glikolu etylenowym lub glikolach polietylenowych, a następnie podwyższa się temperaturę roztworu w wyniku czego następują reakcja prekursorów z glikolem (5), których produktem są nanocząstki platyny. W zależności od temperatury i czasu reakcji uzyskać można nanocząstki o różnych wielkościach. Temperatura w zależności od rodzaju glikolu i oczekiwanej wielkości cząstek może zawierać się w przedziale od około  $90^\circ C$  do temperatury wrzenia glikolu. Często stosowanym dodatkiem są również surfaktanty zapobiegające nadmiernemu rozrostowi tworzących się nanocząstek.

Zanurzenie w naczyniu reakcyjnym płyty szklanej z przewodzącym podłożem skutkuje osadzeniem się nanocząstek na stronie przewodzącej płyty (rys. 3). Można w ten sposób wytworzyć warstwę nanocząstek na podłożu z pominięciem konieczności wytwarzania past i następującym w dalszych etapach wypalaniem substancji organicznych. Jest to opcja szczególnie przydatna, gdy istnieje potrzeba szybkiego wytworzenia warstwy katalitycznej w warunkach laboratoryjnych. Topografię powierzchni przewodzącej strony płyty szklanej uzyskaną z mikroskopu skaningowego z naniesionymi na niej nanocząstkami platyny zamieszczono na rys. 4. Kryształki warstwy przewodzącej  $SnO_2:Sb$  widoczne są w postaci dużych cząstek o wielkości kilkuset nanometrów, a nanocząstki platyny pokrywają punktowo ich powierzchnię.

Na rys. 3 zamieszczono fotografie trzech fragmentów płyt szklanych, z których pierwsza z lewej nie została pokryta platyną a następane dwie zawierają już warstwę katalityczną wytworzoną w dwóch różnych temperaturach. Odpowiednio dobrane parametry wytwarzania warstwy nie pogarszają znacząco transparentności płyty szklanej, co umożliwia absorbowanie przez barwnik fotonów padających z obydwu stron ogniwa.

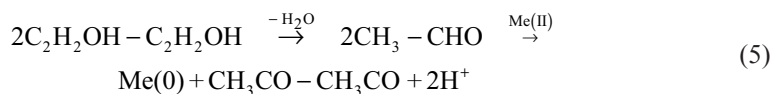


Rys. 3. Kryształy warstwy przewodzącej z nanocząstkami platyny



Rys. 4. Warstwy platynowe utworzone bezpośrednio na podłożu: od lewej: szkło przewodzące bez warstwy platynowej warstwa platynowa wytwarzana w 100°C przez 40 min warstwa platynowa wytwarzana w 120°C przez 40 min

Nanocząstek wytworzonych w tej samej reakcji opisanej ogólnym równaniem (5) można również użyć, jak już wspomniano, do sporządzenia pasty z dodatkiem substancji organicznych. Najczęściej stosowana jest do tego celu etyloceluloza o odpowiedniej lepkości lub mieszanina etyloceluloz z rozpuszczalnikiem organicznym w ilościach dobranych tak aby lepkość pasty była odpowiednia do zastosowania w technice sitodruku:



Zadaniem warstwy katalitycznej jest przede wszystkim zmniejszenie strat związanych z przeniesieniem ładunku ze stałej elektrody do elektrolitu. Tę właściwość katalizatora można badać za pomocą spektroskopii impedancyjnej.

## 6. Badanie właściwości elektrody z warstwą katalityczną

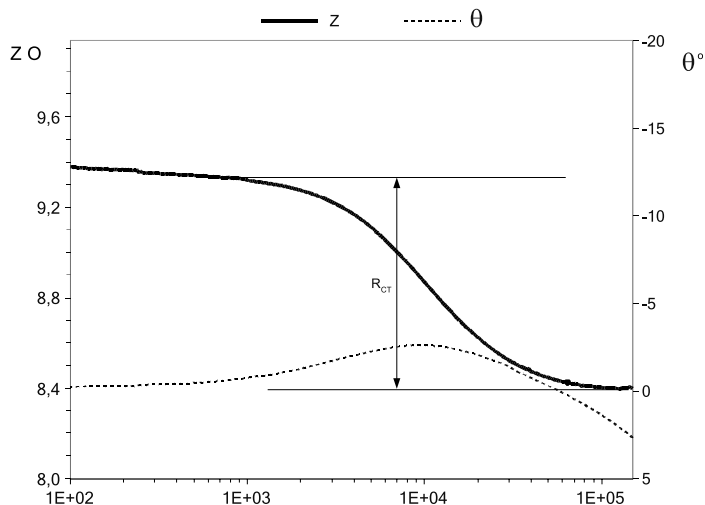
Metoda spektroskopii impedancyjnej jest szczególnie przydatna do badania układów elektrochemicznych, do których zaliczyć należy ogniwa barwnikowe. Pomiar przeprowadzany jest na specjalnie przygotowanym układzie elektrochemicznym złożonym z dwóch

identycznych badanych elektrod, pomiędzy którymi znajduje się elektrolit. Zastosowanie typowego elektrolitu stosowanego w ogniwach pozwala na dokładne odwzorowanie przewodzenia prądu przez badaną elektrodę w zestawieniu z zastosowanym elektrolitem.

Przeprowadzenie pomiaru polega na dołączeniu układu pomiarowego do sterowanego za pomocą komputera spektroskopu i wymuszeniu przepływu prądu zmiennego o zmieniającej się w funkcji czasu częstotliwości przy możliwie najmniejszym napięciu wymuszającym ten przepływ. Do badań warstw katalitycznych w ogniwach barwnikowych wystarczająca jest amplituda napięcia wynosząca 5 mV. Zastosowanie większych napięć mogłoby spowodować zmiany na elektrodach znane z procesów elektrolizy. Częstotliwość napięcia zasilającego zmienia się w sposób płynny podczas pomiaru w zakresie od 100 Hz do 500 kHz.

Wyniki badania zapisywane są w postaci cyfrowej, a następnie prezentowane w postaci wykresów, których analiza daje możliwość oceny właściwości elektrody. Najczęściej stosowanym wykresem umożliwiającym dokonanie oceny właściwości elektrody jest wykres Bodego. Jest to dwuwymiarowy wykres zmian impedancji badanego układu w funkcji częstotliwości z dodatkową krzywą kąta przesunięcia fazowego w funkcji częstotliwości. Typowy wykres Bodego uzyskany w wyniku pomiaru warstwy platynowej osadzonej bezpośrednio z roztworu zamieszczono na rys. 5. Na krzywej zmian impedancji widoczne są dwa poziome fragmenty. Różnica wartości impedancji pomiędzy nimi wskazuje na opór, jaki stawiany jest przez elektrody prądowi zmiennemu. Wartość ta nazywana oporem przeniesienia ładunku  $R_{CT}$  określa przewodzenie prądu pomiędzy elektrodą i roztworem elektrolitu. Duża wartość  $R_{CT}$  oznacza duże straty prądu przy przejściu ładunków z elektrody do elektrolitu w rzeczywistym ogniwie. Oznacza to, że zbudowanie ogniwa o dużej sprawności z elektrodą o takich właściwościach nie będzie możliwe.

Przedstawienie wyników w postaci wykresu Bodego daje również możliwość odczytania oporu stawianego przez elektrolit. Odczytany z wykresu zamieszczonego na rys. 5 opór elektrolitu wynosi 8,4  $\Omega$ . Zapewnienie stałej odległości pomiędzy elektrodami pozwala tym samym na porównywanie przewodnictwa elektrolitów.



Rys. 5. Wartość impedancji w funkcji częstotliwości (elektroda z warstwą platynową)

## 7. Kierunki rozwoju ogniw barwnikowych

Elektroda półprzewodnikowa w ogniwie barwnikowym wykonywana jest najczęściej z tlenku tytanu. Próby zastosowania innych półprzewodników tlenkowych nie dały, jak dotąd, podobnych rezultatów. W dalszym ciągu prowadzone są prace nad wykorzystaniem barwników pochodzenia roślinnego, ponieważ ich koszt jest wielokrotnie niższy od barwników syntetycznych, jednakże duża liczba badaczy wskazuje, że najlepsze rezultaty uzyskać można stosując syntetyczne barwniki zawierające ruten. Można oczekiwać, że po umasowieniu ich produkcji ceny ulegną znaczącemu obniżeniu.

Elektrolity ciekłe stosowane w ogniwach zapewniające uzyskanie dużych sprawności ogniw są związkami o wysokiej lotności, co jest powodem rozszczelniania się ogniw. Obecnie prowadzone są badania, których wyniki są opisywane w literaturze naukowej nad wykorzystaniem cieczy jonowych, a nawet podejmowane są próby zastąpienia funkcji spełnianej przez elektrolit za pomocą półprzewodnika o przewodnictwie typu *p*.

Obniżenie kosztów wytwarzania ogniw barwnikowych można uzyskać także przez wyeliminowanie z jego budowy płyty szklanej z warstwą platynową. Istnieją już zaawansowane konstrukcje wykorzystujące grafitowe warstwy przewodzące z warstwą katalityczną wykonaną z platyny albo tańszych nanocząstek węglowych. Ogniwa o tej konstrukcji nie osiągają sprawności porównywalnych z ogniwami o standardowej budowie ale niższe koszty ich wytwarzania czynią je ciekawą alternatywą.

Możliwe będzie prawdopodobnie również zastosowanie grafenu zamiast warstwy grafitowej, co zmieniłoby zasadniczo budowę tego rodzaju ogniw. Elektroda z warstwą grafenową byłaby przezroczysta, a przy tym charakteryzowałaby się bardzo małym oporem elektrycznym i dobrymi właściwościami katalitycznymi. Pierwsze prace z tego zakresu już podejmowane są przez azjatyckie zespoły badawcze.

## Literatura

- [1] O'Regan B., Grätzel M., *A low cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films*, Nature, 353, 1991, 737-740.
- [2] Grätzel M., *Nanocrystalline solar cells*, Renewable Energy, 5, 1-4, 1994, 118-133.
- [3] Hagfeldt A., Didriksson B., Palmqvist T., Lindström H., Södergren S., Rensmo H., Lindquis S.E., *Verification of high efficiencies for the Grätzel-cell. A 7% efficient solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 31, 1994, 481-488.
- [4] Kavan, L., O'Regan B., Kay A., Grätzel M., *Preparation of TiO<sub>2</sub> (anatase) films on electrodes by anodic oxidative hydrolysis of TiCl<sub>3</sub>*, J. Electroanal. Chem., 346, 1993, 291-307.
- [5] Wei D., *Dye Sensitized Solar Cells*, International Journal of Molecular Sciences, 11, 2010, 1103-1113.
- [6] Cahen D., Grätzel M., Guillemoles J.F., Riess I., *Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells*, J. Phys. Chem., 104, 2000, 2053-2059.
- [7] Park N.G., Lagemaat J., Frank A.J., *Comparison of Dye-Sensitized Rutile and Anatase Based TiO<sub>2</sub> Solar Cells*, J. Phys. Chem. B, 104, 2000, 8989-8994.

- [8] Srikanth K., Rahman Md.M, Tanaka H., Krishna K.M., Soga T., Mishra M.K., Jimbo T., Umeno M., *Investigation of the effect of sol processing parameters on the photoelectrical properties of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 65, 2001, 171-177.
- [9] Deb S.K., Ellingson R., Ferrere S., Frank A.J., Gregg B.A., Nozik A.J., Park N., Schlichthörl G., *Photochemical Solar Cells Based on Dye-Sensitization of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>*, 2<sup>nd</sup> World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, 6–10 July 1998, Austria, NREL/CP-590-250-25056.
- [10] Sanghyun L., Yongseok J., Kang-Jin K., Donghwan K., *Modification of electrodes in nanocrystalline dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 65, 2001, 193-200.
- [11] Wongcharee K., Meeyoo V., Chavadej S., *Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from rosella and blue pea flowers*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 2007, 566-571.
- [12] Furukawa S., Iino H., Iwamoto T., Kukita K., Yamauchi K., *Characteristics of dye-sensitized solar cells using natural dye*, *Thin Solid Films*, 518, 2009, 526-529.
- [13] Lenzmann F., Kroon J. M., *Recent Advances in Dye-Sensitized Solar Cells*, *Advances in OptoElectronics*, 2007, Article ID 65073, doi:10.1155/2007/65073.
- [14] Bonet F., Delmas V., Grugeon S., Herrera Urbina R., Silvert P-Y., Tekaielhsissen K., *Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol*, *Nanostructured Materials*, 11, 8, 1999, 1277-1284.
- [15] Bonet F., Tekaiia-Elhsissen K., Vijaya-Sarathy K., *Study of interaction of ethylene glycol/PVP phase on noble metal powders prepared by polyol process*, *Bulletin of Materials Science*, 23, 2000, 165-168.
- [16] Khelashvili G., Behrens S., Weidenthaler C., Vetter C., Hinsch A., Kern R., Skupien K., Dinjus E., Bonnemann H., *Catalytic platinum layers for dye solar cells: A comparative study*, *Thin Solid Films*, 2006, 511-512, 342-348.



KATARZYNA LICHWA, KAMILA BACHULA, KINGA KORNIJENKO

## WYKORZYSTANIE BIOMASY W PRODUKCJI ENERGII ELEKTRYCZNEJ

---

### PRODUCTION OF ELECTRICITY FROM BIOMASS

#### Streszczenie

W artykule przedstawiono metody wytwarzania oraz zagospodarowania biomasy w kontekście współczesnych wymagań gospodarki odpadami, w szczególności pod kątem wymogów prawnych dotyczących wykorzystania źródeł energii odnawialnej oraz racjonalnej polityki energetycznej opartej na zasadach polityki zrównoważonego rozwoju. Celem artykułu jest pokazanie możliwości rozwoju polskiej energetyki z wykorzystaniem biomasy. Opracowanie zostało oparte o źródła literaturowe, dane statystyczne oraz case-study inwestycji dotyczących zastosowania biomasy.

*Słowa kluczowe: energetyczne wykorzystanie biomasy*

#### Abstract

The paper presents the method of production and development of biomass in the context of modern waste management requirements, particularly in terms of the legal requirements regarding the use of renewable energy sources and rational energy policy based on the principles of sustainable development. The aim of the paper is to show the possibilities of development of energy sector in Poland based on the biomass utilization. The study was based on literature sources, statistical data and case-study of investments relating to the use of biomass.

*Keywords: energy biomass utilization*



## 1. Wprowadzenie

Zgodnie z wytycznymi Unii Europejskiej i polskimi normami biomasą nazywa się surowiec pochodzenia roślinnego, który powstaje w wyniku uprawy, jest odpadem po produkcyjnym z takich sektorów gospodarki jak leśnictwo, rolnictwo czy hodowla zwierząt, lub powstaje w wyniku recyklingu odpadów komunalnych oraz oczyszczania ścieków [1].

Normy określają cztery główne formy biomasy [2, 3]:

- Energetyczne surowce pierwotne, czyli biomasa roślinna, która powstaje w wyniku przetwarzania produktów roślinnych lub jest wynikiem uprawy roślin w celach energetycznych.
- Gaz wysypiskowy, czyli biomasa zwierzęca, która pochodzi z fermentacji różnego typu odpadów organicznych na wysypiskach śmieci, lub pochodzi z procesu oczyszczania ścieków.
- Gaz pirolityczny.
- Biomasa ciekła, czyli metanol, bioetanol i biodiesel.

Każda forma biomasy przetwarzana na terenie Polski musi ponadto spełniać wymagania prawne narzucone przez prawodawcę. Odpady drewniane, które zostały poddawane obróbce środkami konserwującymi lub były powlekane (zwłaszcza te pochodzące z budownictwa) mogą być skażone związkami fluoroorganicznymi lub metalami ciężkimi. Surowce te, zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska, nie mogą zostać użyte jako biomasa [4]. Zgodnie z rozporządzeniem w składzie surowca nie mogą też pojawić się elementy niebiodegradowalne. Dla zanieczyszczeń występujących naturalnie dopuszczalny jest ich udział, ale w stopniu niewpływającym na proces spalania. Ponadto biomasa nie może zawierać zanieczyszczeń mechanicznych, tj. kamieni, piasku, gruzu, szkła, skrawków metalu, mogących zakłócić prace instalacji, w których będzie wykorzystywana. Surowiec energetyczny pochodzenia biologicznego musi też spełniać normy Unii Europejskiej dotyczące parametrów spalania i emisji CO<sub>2</sub> [5].

Biomasę pozyskuje się głównie na drodze zbierania odpadów pozostałych z produkcji i przetwarzania surowców drzewnych (elementy nienadające się do przetworzenia, odpady produkcyjne z tartaków, celulozowni, stolarni oraz z innych gałęzi wykorzystującej drewno). Ponadto, za biomasę uznaje się odpady z produkcji rolniczej, nadprodukcje surowców roślinnych czy nieużytki produkcyjne (słoma, siano, buraki cukrowe, rzepak itp.). Kolejnym źródłem pozyskania biomasy jest uprawa tzw. roślin energetycznych (np.: rzepak, słonecznik, len, konopie siewne, kukurydza zwyczajna, zboża, ziemniaki, burak cukrowy, trzcina cukrowa, wierzba wiciowa). w produkcji energetycznej wykorzystywane są także odpady produkcji zwierzęcej (odchody) oraz odpady z procesu oczyszczania ścieków i część odpadów komunalnych nadających się do dalszego przetworzenia.

## 2. Ekonomiczne i prawne aspekty wykorzystania biomasy

Ekonomiczne aspekty wykorzystania technologii odnawialnych są ściśle związane z normami prawnymi i wynikającymi z nich zobowiązaniami międzynarodowymi podjętymi przez poszczególne kraje. w Polsce są to głównie zobowiązania dotyczące ustabilizowania wielkości emisji gazów cieplarnianych (ang. *Greenhouse Gas Emissions* GHG) na poziomie, który pozwoliłby uniknąć zagrożeń związanych z działalnością ludzi na system klimatyczny wynikają-

ce z przyjęcia: Ramowej Konwencji w sprawie Zmian Klimatu (ratyfikowanej w 1994 r.) oraz protokołu z Kioto (ratyfikowanego w 2002 r.), który wszedł w życie w 2005 r.

Jednym z najważniejszych aktów było przyjęcie przez Radę Europy w 2007 r. Pakietu Klimatycznego. Zobowiązuje on kraje członkowskie do [6]:

- Redukcji emisji gazów cieplarnianych, o co najmniej 20% do 2020 r. w porównaniu z 1990 r., z zastrzeżeniem, że przy ustaleniu poziomu redukcji emisji indywidualne dla państw członkowskich będzie brany pod uwagę rok bazowy przyjęty w Protokole z Kioto.
- Zwiększenia udziału odnawialnych źródeł energii w bilansie energetycznym do 20% do 2020 r. oraz zwiększenia udziału biopaliw do 10%.
- Podniesienia o 20% efektywności energetycznej do 2020 r.

Kontynuacją polityki ograniczenia gazów cieplarnianych jest dokument opublikowany w 2011 r. przez Komisję Europejską pn. *Energetyczna mapa drogowa 2050*, w którym podejmuje ona zobowiązania dalszego ograniczania emisji gazów. Emisja ma być zredukowana o 80–95% w 2050 r. w stosunku do 1990 r. [7, 8]. Przy czym szacuje się, że udział biomasy jako źródła energii zwiększy się z 12% w 2010 r. do 30% w 2050 r. [7, 9].

Realizację założonych celów wspiera wiele aktów prawnych na poziomie europejskim [10–15] i krajowym [16–19].

Przyjęta przez Polskę polityka wspierania wykorzystania odnawialnych źródeł energii opiera się na zasadzie przyznawania przez państwo ulg i zachęt. Istotą tej polityki stanowi handel świadectwami pochodzenia energii (określanego na poziomie europejskim, jako Tradable Green Certificates TGC lub jako *Renewable Portfolio Standards* RPS) przy wsparciu stworzonego systemu ulg podatkowych [20–22].

W systemach TGC producenci lub dostawcy energii mają obowiązek posiadania określonego udziału energii ze źródeł odnawialnych w całości wytwarzanej energii. W przypadku Polski obowiązek ten został nałożony na przedsiębiorstwa sprzedające energię odbiorcom końcowym. Mogą one dokonać zakupu w jednej z następujących form [23]:

- bezpośredniego zakupu określonej ilości tej energii,
- uzyskania i przedstawienia do umorzenia Prezesowi Urzędu Regulacji Energetyki świadectw pochodzenia energii,
- uiszczenia opłaty zastępczej.

Koncesję na wytwarzanie „zielonej” energii (objętej certyfikatami) przyznawane są jednostkom produkującym energię. Wyprodukowana energia ze źródeł odnawialnych musi być zakupiona przez sprzedawcę z urzędu po cenach rynkowych (średnia cena energii na rynku konkurencyjnym) [23]. Jednakże wytwarzanie „zielonej” energii często związane jest z wyższymi kosztami producenta, dlatego producenci energii ze źródeł odnawialnych dodatkowo stają się właścicielami świadectw pochodzenia (energii) wystawionych przez Prezesa URE [23]. w systemach TGC cena takiego świadectwa może być jednolita lub zróżnicowana ze względu na źródło pochodzenia energii. w przypadku Polski wszystkie technologie otrzymują tę samą liczbę certyfikatów generowanych na jednostkę elektryczną (podobny system obowiązuje w Szwecji) [20, 21]. Wydawane przez Prezesa URE świadectwa są prawami majątkowymi producenta i podlegają obrotowi na rynku giełdowym, co pozwala na osiągnięcie przez producentów dodatkowego przychodu ze sprzedaży praw majątkowych rozliczanych na podstawie świadectw pochodzenia. Taki system ma zapewnić stabilizację finansową producentom (dodatkowe koszty obciążają odbiorców końcowych energii) [23].

Ustawa przygotowana w Ministerstwie Gospodarki, którą Rada Ministrów przyjęła 8 kwietnia 2014 r. daje wytwórcy energii elektrycznej dodatkową możliwość zadeklarowania

przystąpienia do nowego „systemu aukcyjnego”, którego ważnym elementem będzie organizowanie odrębnych aukcji na wytwarzanie energii elektrycznej produkowanej w obiektach o mocy zainstalowanej do 1 MW oraz o mocy zainstalowanej powyżej 1 MW. Ma to zapewnić wsparcie małym producentom energii.

Przyjęta przez Unię Europejską, a w ślad za nią przez Polskę, polityka wykorzystania odnawialnych źródeł energii spotyka się również z głosami krytycznymi, które wskazują, że jest ona niezwykle droga i powoduje znaczący wzrost cen energii [24]. Szacunkowe wyliczenia pokazują, że w celu wypełnienia założeń przyjętych w Pakiecie Klimatycznym, konieczne są znaczące inwestycje w nowe projekty źródeł odnawialnych. Poziom inwestycji w tego rodzaju przedsięwzięcia wynosi obecnie w Europie 20–53 mld euro i wymaga zwiększenia do około 60–70 mld euro na rok [20, 25, 26]. w przypadku biomasy problemem, nad którym w dalszym ciągu prowadzone są prace badawcze, jest niska sprawność elektrowni tego typu. Obecnie większość instalacji ma sprawność na poziomie 28%, przy sprawności osiągananej dla elektrowni węglowych na poziomie 37%. Podnoszonym problemem są również niewystarczające zasoby biomasy na terenie Europy i znaczące koszty związane z jej transportem [24].

Jednak w długiej perspektywie działania, związane ze zwiększeniem efektywności energetycznej oraz rozwojem energetyki odnawialnej, powinny przyczynić się do zwiększenia bezpieczeństwa energetycznego oraz przynieść wymierne korzyści ekonomiczne, społeczne i środowiskowe. Przykładowo wyniki badań prowadzone metodą LCA (*Life Cycle Assessment*) wykazują [19], że procesy produkcji energii cieplnej i elektrycznej z biomasy powodują ponad dwukrotnie mniejsze oddziaływanie na środowisko, w porównaniu z konwencjonalnymi źródłami energii.

### 3. Wykorzystanie biomasy w Polsce

Wiele analiz [27–29] wskazuje na to, że właśnie biomasa stanowi jedno z najbardziej obiecujących źródeł energii odnawialnej w krajach Europy Środkowej. Dane historyczne pokazują, że w Polsce jest to najczęściej wykorzystywane źródło energii odnawialnej. Wykorzystanie biomasy w 2000r. to 94% całości wytwarzanej energii ze źródeł odnawialnych, a w 2012 r. – 87% [30], przy czym należy zauważyć, że w tym okresie następował ciągły wzrost produkcji energii i wzrost udziału energii ze źródeł odnawialnych w całości produkcji.

Polska posiada duże możliwości wykorzystania biomasy jako źródła energii, ze względu na duży areal potencjalnych upraw. w naszym kraju dostępnych jest 1,6–2 milionów hektarów gruntów o niższej przydatności produkcyjnej, które rolnictwo może przeznaczyć na inne cele niż produkcja żywności [6, 31, 32], z czego ok. 450 tys. ha może być wykorzystane do zakładania plantacji roślin energetycznych. Jednak obecnie na ten cel wykorzystywanych jest jedynie kilkanaście tysięcy hektarów [32].

Prognozy przewidują, że zapotrzebowanie na biomasę do 2020 r. będzie ciągle wzrastało i wyniesie dla elektrowni i elektrociepłowni od 10 mln do 30 mln ton [33–35]. Obecnie udział biomasy w mieszance paliwowej wykorzystywanej w polskich elektrowniach i elektrociepłowniach jest bardzo zróżnicowany i wynosi wagowo od 2,0% do 34,5% [36]. Przewiduje się jednak, że wraz z rozwojem instalacji (modernizacja pod kątem możliwości współspalania biomasy z węglem) udział ten będzie wzrastał. Przy założeniu minimalnego zapotrzebowania na suchą masę – rzędu 10 mln ton biomasy – przewiduje się, że możliwe będzie uzyskanie 2 mln ton biomasy leśnej i 3 mln ton słomy. Pozostałe 5 mln ton konieczne będzie

do uzyskania z upraw roślin energetycznych lub z importu biomasy. Przewidywany areal upraw niezbędnych do uzyskania tej ilości to około 500 tys. ha, przy założeniu plonów na poziomie 10 ton/ha [33, 34]. Uzyskanie tej ilości biomasy z roślin wieloletnich może okazać się bardzo trudne, dlatego alternatywą mogą być jednoroczne rośliny uprawiane, tj. sorgo, kukurydza czy konopie włókniste, które pozwalają na uzyskanie tańszej i bardziej wydajnej biomasy z jednostki powierzchni pola od roślin wieloletnich [33, 34]. Analizy wskazują na to, że biomasa może stanowić również źródło energii, które będzie sprzyjało rozwojowi ekonomicznemu wynikającemu z wykorzystania dostępnego potencjału gruntów niskiej jakości, może przyczynić się w okresie życia plantacji (około 20 lat) do wygenerowania 7 miliardów złotych dodatkowych przychodów podatkowych do budżetu państwa oraz do rozwoju rynku wewnętrznego. Umożliwi także zatrzymanie w kraju około 13 miliardów złotych, które w analogicznym okresie byłyby wydatkowane na zakup importowanej biomasy [32].

#### 4. Szanse i bariery w wykorzystaniu biomasy

Podstawowym powodem wykorzystywania biomasy jest aspekt ekologiczny, pozwalający na wywiązanie się z narzuconych norm prawnych, mający na celu zastępowanie paliw kopalnych przez odnawialne źródła energii. Spalanie biomasy nie powoduje emisji CO<sub>2</sub> (bilansowe zero – w przypadku spalania biopaliw uwalnia się maksymalnie taka ilość CO<sub>2</sub>, jaką rośliny pobrały z atmosfery w procesie fotosyntezy) oraz dodatkowo pozwala na ograniczenie emisyjności związków SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> w porównaniu z spalaniem węgla kamiennego dzięki niższej zawartości związków siarki i azotu w biomase [6, 37]. Dodatkowym argumentem za stosowaniem biomasy są również wysokie koszty desulfuryzacji spalin paliw kopalnych [38].

W porównaniu z innymi źródłami energii, biomasa charakteryzuje się dostępnością w większości regionów Polski [19], a wyprodukowanie jednostki energii z biomasy wymaga kilkakrotnie mniejszych nakładów inwestycyjnych niż inne rodzaje energii odnawialnej [6]. Przy czym do produkcji energii możliwe jest zastosowanie biomasy o różnym pochodzeniu. w zależności od jej składu chemicznego może być przeznaczana do bezpośredniego spalania, wykorzystywana do produkcji biogazu lub przetwarzana na paliwa płynne [6]. Możliwość zastosowania biomasy o różnorodnym składzie pozwala na dopasowanie tego źródła energii odnawialnej do warunków lokalnych oraz stymuluje lokalne rolnictwo do produkcji niespożywczej, gwarantującej stabilny zysk, aktywizując tereny wiejskie [37]. Uprawy takie są możliwe na glebach o gorszej przydatności rolniczej, występujących w wielu województwach m.in.: podlaskim, mazowieckim, łódzkim, lubuskim i wielkopolskim [34]. Dzięki biomase możliwe jest zapewnienie stałych i pewnych dostaw krajowego nośnika energii [36, 38]. Sama zaś decentralizacja produkcji energii pozwala na zapewnienie wyższego bezpieczeństwa energetycznego [38].

Warto również zauważyć, że biomasa może być wykorzystywana zarówno w dużych ciepłowniach i elektrociepłowniach, najczęściej jako surowiec współspalany z węglem, jak i w gospodarstwach domowych jako alternatywa dla paliw kopalnych [22, 39]. Dodatkowo w procesach wytwarzania energii istnieje możliwość wykorzystania źródeł biomasy odpadowej, które nie wpływają negatywnie na środowisko [38].

W Polsce rozwojowi energetyki odnawialnej nie sprzyja fakt bogatych złóż węgla (kamiennego i brunatnego). Udział węgla w strukturze wytwarzania energii elektrycznej wyno-

sił prawie 90% [19], a obecnie, tylko restrykcje prawne sprawiają, że jego udział w produkcji energii jest mniejszy. Ta historyczna struktura polskiej energetyki sprawia, że ma ona problem odwrotny do wielu krajów. Z reguły przedsiębiorstwa zajmujące się przetwarzaniem biomasy na energię elektryczną działają na dużo mniejszą skalę niż w przypadku elektrowni opartych na konwencjonalnych źródłach energii [40]. Dlatego inwestycje w ten sektor nie przynoszą odpowiedniego efektu skali, np. w przypadku podnoszenia efektywności technologii. w Polsce inwestycje w wykorzystanie energii odnawialnej są prowadzone przez duże jednostki, które spalały dotąd paliwa kopalniane. Są one najczęściej związane z modernizacją istniejącej technologii pod kątem możliwości współspalania biomasy z węglem. Dzieje się tak również ze względu na fakt, że małych podmiotów bardzo często nie stać na kosztowne inwestycje związane z odnawialnymi źródłami energii [41].

Problem rozdrobnienia występuje ze strony dostawców biomasy. Średnia wielkość gospodarstwa rolniczego w Polsce to ok. 5,6 hektara [41]. Sprawia to, że właściciel instalacji wykorzystującej biomasę jest zmuszony do podpisywania umów dotyczących dostarczania konkretnej ilości biomasy z kilkudziesięcioma czy wręcz kilkuset rolnikami. Sprawia to, że dodatkowym czynnikiem zmienności strumienia energii, oprócz zmieniających się warunków klimatycznych, są również uwarunkowania zachodzące na poszczególnych uprawach. Znacznie utrudnia to uzyskanie jednolitego surowca i monitoring jakości otrzymywanej biomasy [23, 41].

Potencjalnym zagrożeniem związanym z produkcją biomasy jest również zmniejszenie bioróżnorodności w przypadku wprowadzenia monokultur roślin o przydatności energetycznej [38, 42, 43], a także zaburzenie walorów przyrodniczych i turystycznych regionu [19]. Rośliny energetyczne bardzo często osiągają wysokość do kilku metrów, powodując zaszpecenie krajobrazu. Innym czynnikiem, który może być problematyczny dla upraw jest znaczna ilość wody, jakiej potrzebują tego typu rośliny, co przyczynia się do jałowienia gleb [19, 43, 44]. Podawaną przez niektórych autorów kwestią, jako zagadnienie problematyczne dla wykorzystania biomasy w energetyce, jest również zastępowanie upraw przeznaczonych na cele żywnościowe uprawami roślin energetycznych [43, 45]. Warto jednak zaznaczyć, że obecnie w krajach rozwiniętych gospodarczo występuje nadprodukcja artykułów żywnościowych, co uzasadnia wykorzystanie części użytków rolnych, w szczególności gleb o gorszej przydatności rolniczej, do produkcji biomasy [6].

Wadą biomasy, jako surowca do wytwarzania energii, jest również mała gęstość energetyczna [23]. Biomasa ma znacznie mniejszą wartość opałową w przeliczeniu na jednostkę objętości w stosunku do węgla kamiennego, powoduje to konieczność dostarczania większej ilości surowca [37] i sprawia, że nieopłacalne jest transportowanie biomasy na znaczne odległości [9]. Dodatkowo w biomasie najczęściej występuje duża zawartość wilgoci, dochodząca nawet do 60% w surowej biomasie, co sprawia, że surowiec ten wymaga obróbki wstępnej, np. suszenia, co podwyższa koszty jego wykorzystania [37].

W procesach spalania występują również liczne problemy techniczne związane z wykorzystaniem biomasy jako surowca, są to m.in. [37]:

- znaczna zawartość chloru (zwłaszcza w słomie zbożowej), która powoduje korozję chlorową instalacji, co wymaga stosowania dodatkowych zabezpieczeń antykorozyjnych w instalacjach spalających ten surowiec i ogranicza możliwości współspalania biomasy z paliwami konwencjonalnymi,
- potencjalne zagrożenie pożarem i wybuchem pyłu biomasy, w szczególności podczas składowania surowca, co ogranicza możliwości jego przetwarzania i magazynowania,

- nasilenie zjawiska żużlowania na powierzchniach wewnętrznych kotła, co pociąga za sobą konieczność budowy dodatkowej instalacji do przygotowywania i dostarczania biomasy do komory spalania, a to obniża sprawność energetyczną procesu.
- wprowadzenie dodatkowego paliwa do kotłów skutkuje zmianą składu chemicznego i strumienia spalin. Wpływa to na zmianę ich własności radiacyjnych (emisyjność, absorpcyjność), a także na zmianę intensywności zanieczyszczania popiołem powierzchni ogrzewanych. Przy wprowadzaniu współspalania biomasy znacznie obniża się sprawność energetyczną kotłów pyłowych.

## 5. Biomasa w energetyce

Najważniejszym parametrem opisującym biomasę jest jej wartość opałowa. Parametr ten zależy w dużym stopniu od wilgotności surowca. Im większa jest wilgotność paliwa, tym mniejsza jest jego wartość opałowa. Przyczyną tego zjawiska jest woda, która musi zostać odparowana z biomasy na początkowych etapach jej spalania/przetwarzania. Proces dosuszania paliwa wymaga nakładów energetycznych, a przez to zużywa część energii zawartej w paliwie. Przykładowe parametry biomasy suchej i mokrej podano w tab. 1.

Tabela 1

Wartości opałowe wybranych rodzajów biomasy w zależności od wilgotności surowca [46]

Rodzaj biomasy	Wilgotność biomasy %	Wartość opałowa w stanie świeżym, MJ/kg	Wartość opałowa w stanie suchym, MJ/kg
Słoma pszenna	15,0–20,0	12,9–14,1	17,3
Słoma jęczmienna	15,0–22,0	12,0–13,9	16,1
Słoma rzepakowa	30,0–40,0	10,3–12,5	15,0
Słoma kukurydziana	45,0–60,0	5,3–8,2	16,8
Pył drzewny	3,8–6,4	15,2–19,1	15,2–20,1
Trociny	39,1–47,3	5,3	19,3
Zrębki wierzby	40,0–55,0	8,7–11,6	16,5
Palety	3,6–12	16,5–17,3	17,8–19,6
Brykiety ze słomy	9,7	15,2	17,1
Brykiety drzewne	3,8–14,1	15,2–19,7	16,9–20,4

W praktyce często dosusza się biomasę jeszcze przed poddaniem jej dalszemu przetwarzaniu. Dosuszanie realizowane jest poprzez dogrzewanie surowca, lub poprzez pozostawienie w suchym otoczeniu na określony czas, aby woda odparowała samoistnie [46].

W zależności od możliwości technicznych poszczególnych ośrodków wykorzystujących biomasę można wyróżnić:



- bezpośrednie spalanie biomasy;
- współspalanie z węglem;
- przetwarzanie jej na paliwo gazowe lub płynne.

Należy zauważyć, że surowa biomasa jest wykorzystywana rzadko i nawet w procesach samodzielnego spalania stosuje się surowiec poddany wcześniejszej obróbce chemicznej (suszenie, piroliza i termoliza, toryfikacja), lub mechanicznej (peletowanie, brykietowanie).

### 5.1. Współspalanie z węglem

Proces współspalania biomasy z węglem może być przeprowadzony w sposób bezpośredni i pośredni. Dla współspalania bezpośredniego, węgiel i biomasa wprowadza jest oddzielnie lub w postaci mieszanki do konwencjonalnego kotła. Metoda pośrednia zakłada natomiast spalanie biomasy w przedpalenisku lub jej wstępnego zgazowania w dodatkowym reaktorze, a następnie doprowadzenie powstałych gazów do kotła węglowego. Należy zauważyć, że, konkretny sposób podawania mieszanki paliw jest zależny od budowy urządzenia i stosowanej w nim techniki spalania.

Istotną kwestią jest specyfika obu rodzaju paliw. Pomimo że biomasa i węgiel mają zbliżony skład chemiczny, zawartość poszczególnych pierwiastków jest inna. Duża zawartość tlenu (około cztery razy większa) oraz mniejsza ilość węgla powoduje, że w porównaniu z surowcem kopalnym, biomasa zawiera od 65 do 80% więcej części lotnych oraz jest bardziej reaktywna (tab. 2).

Te parametry determinują konieczność stosowania dodatkowych rozwiązań technologicznych. Przez to nie można stosować współspalania z węglem w klasycznych kotłach energetycznych bez dodatkowej modernizacji układu.

Kolejny istotny problem wynika z wysokiej wilgotności biomasy, a co za tym idzie niższego ciepła spalania. Szacuje się, że pod względem energetycznym dwie tony biomasy są równoznaczne z jedną toną węgla. Paliwa stosuje się w odpowiednich proporcjach lub dosusza się biomasę, aby poprawić jej parametry spalania. Dużą zaletą współspalania biomasy z węglem jest znaczące obniżenie emisji do atmosfery szkodliwych związków będących efektem spalania ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , tlenki węgla), oraz zanieczyszczeń organicznych (wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych). w spalinach znajdują się też mniej popiołu lotnego, który zawiera metale ciężkie, oraz zmniejszona jest ilość lotnych związków organicznych. Węgiel zmieszany z biomasą jest mniej szkodliwy dla środowiska. Dodatkową zaletą jest również możliwość szybkiego dostosowania istniejących urządzeń do współspalania biomasy, przy jednoczesnym możliwym uzyskaniu stosunkowo wysokiej sprawności konwersji energii. Przy czym istnieje możliwość ograniczenia ryzyka inwestycyjnego przez takie zaprojektowanie urządzenia, żeby istniała możliwość stosowania w jednej instalacji biomasy o różnych parametrach [41].

Jednym z rozwiązań stosowanym w energetyce jest dostarczenie do paleniska zgazowanej biomasy i spalanie węgla razem z gazem. Stosuje się też mieszaniny węgla i biomasy lub warstwowy układ paliwa, gdzie dolny poziom stanowi węgiel, a górny biomasa. Warto również dodać, że ze względu na wprowadzony w Polsce system rozliczeń sprawia, że współspalanie biomasy wraz z paliwem konwencjonalnym jest najbardziej dochodową metodą produkcji energii elektrycznej z odnawialnych źródeł energii [23].



Tabela 2

## Porównanie parametrów biomasy i węgla [47]

Składnik	Jednostka	Biomasa	Węgiel
Skład chemiczny			
Węgiel C	%	44,0–51,0	75,0–85,0
Wodór H	%	5,5–7,0	4,8–5,5
Tlen O	%	41,0–50,0	8,8–10,0
Azot A	%	0,1–0,8	1,4–2,3
Siarka S	%	0,01–0,9	0,3–1,5
Chlor Cl	%	0,01–0,7	0,01–0,4
Skład popiołu			
Części lotne	%	65,0–80,0	35,0–42,0
Zawartość popiołu	%	1,5–8,0	5,0–10,0
Ciepło spalania	MJ/kg	16,0–20,0	21,0–32,0
Skład popiołu			
SiO <sub>2</sub>	%	26,0–54,0	18,0–52,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	1,8–9,5	10,7–33,5
CaO	%	6,8–41,7	2,9–25,0
Na <sub>2</sub> O	%	0,4–0,7	0,7–3,8
K <sub>2</sub> O	%	6,4–14,3	0,8–2,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0,9–9,6	0,4–4,1

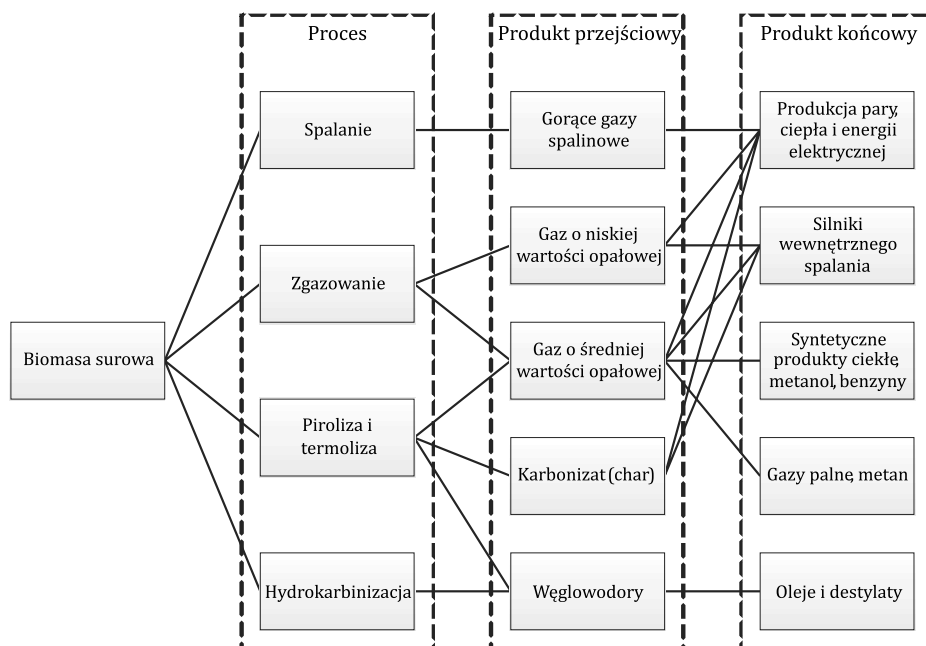
## 5.2. Procesy wykorzystujące biomasę

Biomasę korzystnie jest przetwarzać na inne produkty o lepszych parametrach spalania, oraz na materiały, które mogą być użyte nie tylko do produkcji energetycznej. Najogólniej procesy, w których przetwarzana jest biomasa możemy podzielić na trzy grupy [1]:

- procesy konwersji termochemicznej przekształcania biomasy w postaci stałej, ciekłej lub gazowej paliw (np. zgazowanie, piroliza) [48],
- procesy fizykochemiczne, które najczęściej wykorzystują rośliny energetyczne, a nie odpady biomasy, np. tłoczenie/ekstrakcja i estryfikacja,

- procesy konwersji biochemicznej oparte na procesach biologicznych, np. wytwarzanie alkoholu z biomasy zawierającej cukier, skrobię i / lub celulozę, czy wytwarzanie biogazu z roślin lub odpadów organicznych (np. odchodów zwierząt).

Istnieją cztery podstawowe technologie przetwarzania biomasy (rys. 1), które zostaną omówione w dalszej części rozdziału.



Rys. 1. Schemat przetwarzania biomasy [49]

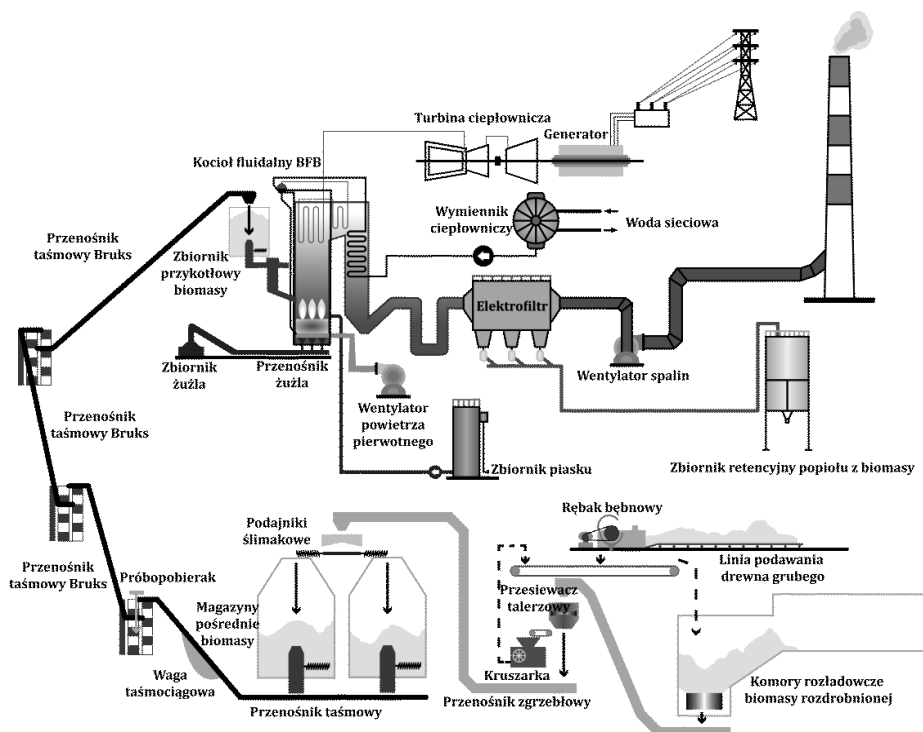
### 5.2.1. Bezpośrednie spalanie biomasy stałej

Zastępowanie węgla biomasa jest procesem trudniejszym, wynikającym z specyfiki paliwa. Kotły konwencjonalne nie mogą być używane do tego procesu bez wcześniejszej modernizacji. Stosowane do spalania biomasy są najczęściej kotły, które poddają biomase procesowi fluidyzacji. Polega on na przedmuchiwaniu powietrza przez złożo spoczywające na dnie komory paleniskowej. Samo złożo składa się z dwóch frakcji paliwa – czyli biomasy oraz cząstek obojętnych (najczęściej piasek) dodawanych w celu formowania złoża.

W zależności od parametrów powietrza kotły fluidalne dzieli się na dwa rodzaje:

- kotły ze złożem stacjonarnym (pęcherzykowym – prędkość przepływu powietrza 2–3 m/s;
- kotły ze złożem cyrkulacyjnym) – prędkość przepływu powietrza 5 m/s.

Zastosowanie procesu fluidyzacji zmniejsza ilość lotnych związków emitowanych podczas procesu, gwarantuje całkowite spalanie części lotnych biomasy, a przez to odzyskiwana jest cała energia spalania surowca. Schemat działania kotła fluidyzacyjnego przedstawiono na rys. 2. Do zasilania kotłów tego typu stosuje się paliwo rozdrobnione.



Rys. 2. Kocioł fluidyzacyjny elektrociepłowni Białystok [50]

### 5.2.2. Zgazowanie biomasy i spalanie paliwa gazowego

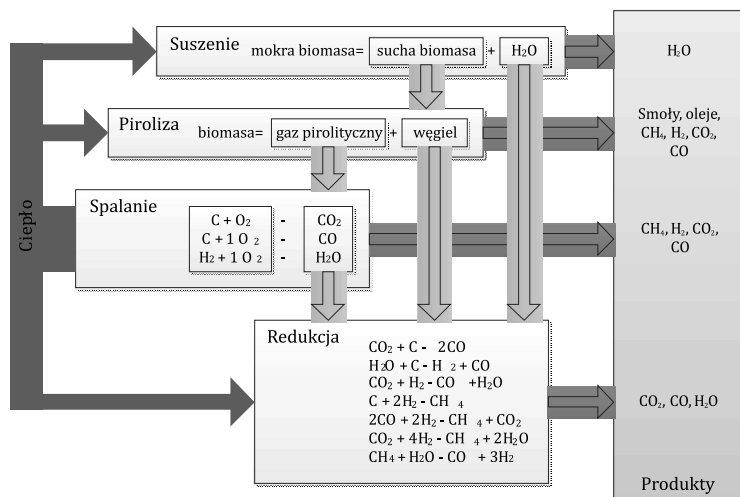
Zgazowanie biomasy jest najbardziej zaawansowanym technologicznie sposobem jej wykorzystania. Biomasa najczęściej poddawana jest procesom zgazowania, w wyniku których uzyskuje się wysokiej jakości paliwo gazowe. Często praktyką jest też przetwarzanie biomasy na inne formy paliwa stałego. Technologia zgazowania biomasy ma wiele zalet [51, 52]:

- gaz, który jest wynikiem procesu, może być wykorzystywany nie tylko do produkcji energii elektrycznej i ciepła, ale także, jako surowiec w innych gałęziach przemysłu;
- proces ma niską emisyjność szkodliwych substancji w porównaniu z innymi formami wykorzystania biomasy;
- proces może wykorzystywać biomasę niskiej jakości, tj. surową o dużej wilgotności;
- proces pozyskania gazu, a następnie wykorzystania go do produkcji energii elektrycznej, ma wyższą sprawność niż proces spalania biomasy.

Technologie zgazowania biomasy wykorzystują na następujące etapy (rys. 3):

- suszenie – ma zapewnić odparowanie znacznej części wilgotności surowca, proces przebiega w temperaturze od 100 do 200°C;
- piroliza – zapewnia uwolnienie z biomasy lotnych części gazowych, proces przebiega w atmosferze beztlenowej w podwyższonej temperaturze (od 200 do 600°C). Produktami tego procesu są zarówno frakcje stałe (węgiel drzewny, koks i półkok, balast mineralny), frakcje ciekłe (smoły, oleje, woda pogazowa) oraz gazy palne ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , węglowodory aromatyczne);

- procesy zgazowania fazy stałej i ciekłej pozostałej po pirolizie – przy niedoborze tlenu przeprowadzane są przemiany egzotermiczne i endotermiczne, połączone z procesami wymiany masy i ciepła w temperaturze przekraczającej 750°C. Produktami tego procesu są głównie gazowe składniki palne ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ).



Rys. 3. Etapy procesu zgazowania biomasy [49]

Proces zgazowania biomasy przeprowadza się w gazogeneratorach. Urządzenia te dzieli się ze względu na [49]:

- użyty czynnik zgazowujący:
  - powietrzne,
  - tlenowe,
  - parowe;
- sposób dostarczania ciepła do procesu:
  - autotermiczne – 20 do 30% biopaliwa ulega spalaniu dostarczając energię cieplną,
  - allotermiczne – ciepło wytwarzane jest w osobnym urządzeniu;
- ciśnienie użyte w procesie:
  - atmosferyczne,
  - ciśnieniowe;
- konstrukcja reaktorów:
  - ze złożem stałym,
  - ze złożem fluidalnym,
  - strumieniowe.

Paliwo gazowe uzyskane na drodze zgazowania biomasy może być wykorzystywane do zasilania konwencjonalnych kotłów energetycznych gazowych.

### 5.2.3. Piroliza i termoliza biomasy

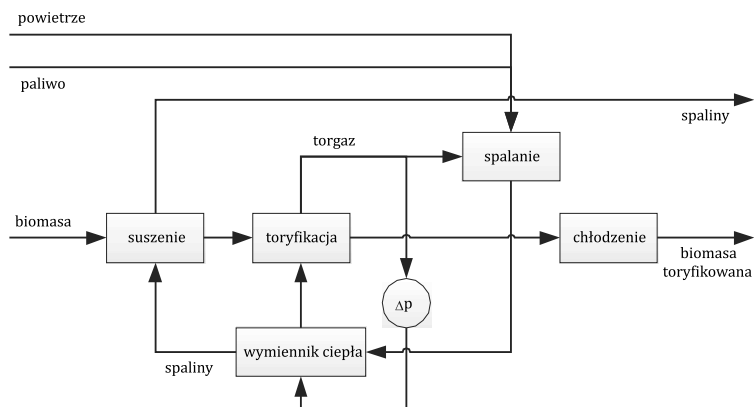
Procesy pirolizy oraz termolizy polegają na przekształceniu biomasy w inną formę paliwa stałego o polepszonych parametrach spalania. Oba procesy zachodzą w podwyższonych

temperaturach. Najszerzej stosowaną metodą przetwarzania biomasy jest toryfikacja. Proces ten odbywa się w temperaturze od 200 do 300°C w ciśnieniu zbliżonym do atmosferycznego w atmosferze beztlenowej. Biomasa podlega w nim suszeniu, następnie podnoszona jest temperatura materiału (maksymalny wzrost temperatury w procesie 50°C/min) i przebiega proces toryfikacji, a następnie surowiec jest chłodzony. Zmiany uzyskane w procesie toryfikacji są przeprowadzane, aby poprawić właściwości mechaniczne biomasy, przy jak najmniejszej utracie kaloryczności paliwa. Straty kaloryczności są spowodowane utratą części lotnych z surowego materiału. Sam proces jest endotermiczny i składa się na niego suszenie, piroliza oraz zgazowanie.

Do toryfikacji stosowane są reaktory:

- pośrednie (ciepło procesu dostarczane jest przez taki nośnik energii jak para wodna, woda, olej lub spaliny);
- bezpośrednie (ciepło przekazywane jest bezpośrednio ze spalin bądź z innego reaktora).

Proces powoduje znaczną utratę masy początkowego surowca – do 30% (utrata wilgoci, wydzielenie substancji lotnych) oraz ubytek energii spalania – do 10%.



Rys. 4. Schemat instalacji reaktora do toryfikacji Energy Research Centre w Holandii [53]

Toryfikacja biomasy daje zbliżone do węgla paliwo stałe, o dobrych właściwościach przemysłowych, co ma duże znaczenie dla energetyki węglowej. Paliwo to umożliwia proces bezpośredniego spalania lub współspalania w kotłach pyłowych bez konieczności zmiany układów nawęglania i paleniskowego. Toryfikat można przetwarzać na pelety, które są bardziej kaloryczne, trwalsze oraz łatwiejsze do magazynowania i transportu, niż surowa biomasa (rys. 4).

#### 5.2.4. Przetwarzanie na paliwo ciekłe

Proces hydrokarbonizacji (syntezy Fischera-Tropscha) biomasy jest w dalszym ciągu przedmiotem wielu prac badawczych [54, 55]. Pozwala on uzyskać paliwo płynne, o parametrach zbliżonych do paliw będących wynikiem przetwarzania ropy naftowej. W trakcie procesu następuje reakcja katalityczna, podczas której z wodoru i tlenu węgla powstają węglowodory, takie jak: alkohole, aldehydy i ketony, kwasy karboksylowe, olefiny i alkanany.

W procesie hydrokarbonizacji możliwe jest uzyskanie paliw płynnych o wysokich parametrach, jest on jednak nieekonomiczny w porównaniu z tradycyjnymi metodami i jest najczęściej stosowany w połączeniu z procesami zgazowania biomasy, jako metoda zagospodarowania odpadów produkcyjnych. Ograniczeniem w jego szerszym zastosowaniu są przede wszystkim wysokie koszty instalacji tego typu [56].

## 6. Podsumowanie

Biomasa jest obecnie dla Polski najważniejszym ze źródeł energii odnawialnej, pozwalającym na wypełnienie międzynarodowych zobowiązań w zakresie emisji gazów cieplarnianych, które zostały przez nasz kraj ratyfikowane. Jest to jednak źródło energii odnawialnej, którym należy zarządzać w racjonalny sposób, tak żeby jego wykorzystanie nie przyniosło negatywnych skutków środowiskowych tj. wyjałowienia gleb.

Biomasa na potrzeby energetyki może pochodzić z wielu źródeł. w warunkach polskich nie jest jednak możliwe pozyskiwanie jej tylko ze źródeł odpadowych, niezbędny jest rozwój upraw roślin energetycznych. Nasz kraj posiada warunki do tego rodzaju upraw, a areal rolniczy może zaspokoić potrzeby w zakresie pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych. Niezbędne jest jednak wsparcie tego rodzaju działalności oraz zapewnienie rolnikom stabilnego rynku zbytu na ich produkty.

Niezbędny jest również dalszy rozwój technologii opartych na przetwarzaniu energii ze źródeł odnawialnych. Obecnie w Polsce dominują technologie oparte na współspalaniu węgla z biomasą. Biorąc pod uwagę warunki surowcowe naszego kraju rozwiązanie to wydaje się najlepiej dostosowane do warunków lokalnych. Jeśli jednak weźmiemy pod uwagę cele założone w dokumencie *Energetyczna mapa drogowa 2050*, użycie takich technologii nie pozwoli na osiągnięcie założonych w nim celów długofalowych. Widoczna jest więc wyraźnie potrzeba rozwoju technologii wytwarzania energii opartej na odnawialnych źródłach energii oraz przebudowie struktury gospodarki energetycznej kraju.

## Literatura

- [1] Iakovou E., Karagiannidis A., Vlachos D., Toka A., Malamakis A., *Waste biomass-to-energy supply chain management: A critical synthesis*, "Waste Management", 30, 2010, 1860-1870.
- [2] PN-EN 14588 : 2011 Biopaliwa stałe – Terminologia, definicja i określenia
- [3] PN-EN 14961-1:2010 Biopaliwa stałe – Specyfikacje paliw i klasy – Część 1:Wymagania ogólne.
- [4] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji, definiującego pojęcie biomasy jako paliwa, Dz. U.2011 r. Nr 95, poz. 558.7.
- [5] Rozporządzenia Komisji (UE) nr 601/2012 z dnia 21 czerwca 2012r. w sprawie monitorowania i raportowania w zakresie emisji gazów cieplarnianych zgodnie z dyrektywą 2003/87/WE Parlamentu Europejskiego i Rady (Dz. Urz. UE L 181/30 z 12.07.2012 r.).

- [6] Ginalski Z., *Odnawialne źródła energii szansą rozwoju obszarów wiejskich*, „Zagadnienia Doradztwa Rolniczego”, 72, 2013, 79-89.
- [7] Boie I., Fernandes C., Frías P., Klobasa M., *Efficient strategies for the integration of renewable energy into future energy infrastructures in Europe – An analysis based on transnational modelling and case studies for nine European regions*, “Energy Policy”, 67, 2014, 170-185.
- [8] Komisja Europejska, *Energetyczna mapa drogowa 2050*, Komunikat nr COM (2011) 855/2, [dok. elektr.], [http://ec.europa.eu/energy/energy2020/roadmap/doc/com\\_2011\\_8852\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/energy/energy2020/roadmap/doc/com_2011_8852_en.pdf) (dostęp: 24.03.2014).
- [9] Heinimo J., Junginger M., *Production and trading of biomass for energy – An overview of the global status, biomass and bioenergy*, 33, 2009, 1310-1320.
- [10] Dyrektywa 2003/87/WE – ustanawiająca program handlu uprawnieniami do emisji gazów cieplarnianych na obszarze Wspólnoty.
- [11] Dyrektywa 2004/101/WE zmieniająca dyrektywę 2003/87/WE ustanawiającą system handlu przydziałami emisji gazów cieplarnianych we Wspólnocie, z uwzględnieniem mechanizmów Protokołu z Kioto.
- [12] Dyrektywa 2004/8/WE – w sprawie kogeneracji w oparciu o zapotrzebowanie na ciepło użytkowe na rynku wewnętrznym energii oraz zmieniająca dyrektywę 92/42/EWG.
- [13] Dyrektywa 2003/30/WE w sprawie wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych.
- [14] Dyrektywa 2006/32/WE w sprawie efektywności końcowego wykorzystania energii i usług energetycznych oraz uchylająca dyrektywę Rady 93/76/EWG.
- [15] Dyrektywa Rady 93/76/EWG w celu ograniczenia emisji dwutlenku węgla poprzez poprawienie wydajności energetycznej.
- [16] Ustawa Prawo energetyczne z dnia 10 kwietnia 1997 r. z późniejszymi zmianami, Dz.U. 1997 Nr 54, poz. 348.
- [17] Ustawa o biokomponentach i biopaliwach ciekłych z dnia 25 sierpnia 2006 r. z późniejszymi zmianami, Dz.U. 2006 nr 169, poz. 1199.
- [18] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 14 sierpnia 2008 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej, zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii oraz obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w odnawialnym źródle energii, Dz. U. z 28 sierpnia 2008 r. Nr 156, poz. 969.
- [19] Kowalski Z., Lelek Ł., *Modelowanie rynku biomasy w Małopolsce z uwzględnieniem aspektów prawnych, rynkowych i ekologicznych*, rocznik „Ochrona środowiska”, 13, 2011, 1429-1440.
- [20] Kitzing L., Mitchell C., Morthorst P.E., *Renewable energy policies in Europe: Converging or diverging?*, “Energy Policy”, 51, 2012, 192-201.
- [21] Verbruggen A., Lauber V., *Assessing the performance of renewable electricity support instruments*, “Energy Policy”, 45, 2012, 635-644.
- [22] Klessmann C., Held A., Rathmann M., Ragwitz M., *Status and perspectives of renewable energy policy and deployment in the European Union – What is needed to reach the 2020 targets?*, “Energy Policy”, 39, 2011, 7637-7657.
- [23] Strzelczyk F., Wawszczak A., *Efektywność biomasy jako paliwa energetycznego*, „Rynek Energii”, 5/2008, 51-57.



- [24] Trainer T., *Can Europe run on renewable energy? A negative case*, "Energy Policy", 63, 2013, 845-850.
- [25] de Jager D., Klessmann C., Stricker E., Winkel T., de Visser E., Koper M., Ragwitz M., Held A., Resch G., Busch S., Panzer C., Gazzo A., Roulleau T., Gousseland P., Henri- et M., Bouille' A., *Financing Renewable Energy in the European Energy Market. By order of the European Commission*, "DG Energy", Ecofys, 2011 [dok. elektr.] [http://ec.europa.eu/energy/renewables/studies/doc/renewables/2011\\_financing\\_renewable.pdf](http://ec.europa.eu/energy/renewables/studies/doc/renewables/2011_financing_renewable.pdf) (dostęp: 21.03.2014).
- [26] Ragwitz M., Held A., Breitschopf B., Rathmann M., Klessmann C., Resch G., Panzer C., Busch S., Neuhoff K., Junginger M., Hoefnagels R., Cusumano N., Lorenzoni A., Burgers J., Boots M., Konstantinaviciute I., Weores B., *Re-Shaping: Shaping an Effective and Efficient European Renewable Energy Market. Review report on support schemes for renewable electricity and heating in Europe*, 2011, [dok. elektr.], [http://www.reshaping-res-policy.eu/downloads/D8\\_Review\\_Report\\_final\\_\(Shaping\).pdf](http://www.reshaping-res-policy.eu/downloads/D8_Review_Report_final_(Shaping).pdf) (dostęp: 21.03.2014).
- [27] Offermann R., Seidenberger T., Thrän D., Kaltschmitt M., Zinoviev S., Miertus S., *Assessment of global bioenergy potentials*, "Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change", 2011, 16, 103-115.
- [28] Krasuska E., Cadórniga C., Tenorio J.L., Testa G., Scordia D., *Potential land availability for energy crops production in Europe*, „Biofuels”, Bioprod Biorefin, 4, 2010, 658-673.
- [29] Loock M.: *Going beyond best technology and lowest price: on renewable energy investors' preference for service-driven business models*, "Energy Policy", 40, 2012, 21-27.
- [30] Konstanciak A., Brožová S., Pustějovská P., *Wykorzystanie alternatywnych źródeł energii w Polsce i Republice Czeskiej*, „Rynek Energii”, 4/2013, 33-36.
- [31] Kruk H., *Wykorzystanie źródeł energii a bezpieczeństwo energetyczne i ekologiczne Polski*, „Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni”, 72, 2012, 23-30.
- [32] Rubczyński A., Teper A., Małycka P., *Plantacje roślin energetycznych – korzyści dla gospodarki i energetyki*, „Czysta Energia”, 6/2013, 6-29.
- [33] Burczyk H., *Biomasa z roślin jednorocznych dla energetyki zawodowej*, „Czysta Energia”, 2/2012, 30-32.
- [34] Burczyk H., *Przydatność jednorocznych roślin, uprawianych do produkcji biomasy na potrzeby energetyki zawodowej*, „Problemy Inżynierii Rolniczej”, 2012 (I–III): z. 1 (75), 59-68.
- [35] Kowalski Z., Kulczycka J., Góralczyk M., *Ekologiczna ocena cyklu życia procesów wytwórczych (LCA)*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
- [36] Konieczny P., *Doświadczenia z wykorzystaniem biomasy w dużej energetyce konwencjonalnej*, „Folia Pomeranae Universitatis Technologiae Stetinensis”, 2011, „Oeconomica”, 291 (65), 81-88.
- [37] Flizikowski J., Topoliński T., Jasiński J., Welnowski D., *Inżynieria energomechaniczna biomasy*, Cz. III, *Zasoby*, „Inżynieria i Aparatura Chemiczna”, 2013, 52, 2, 40-41.
- [38] Gronowicz J., *Niekonwencjonalne źródła energii*, Radom–Poznań, Biblioteka Problemów Eksploatacji, 2008, 90-93.
- [39] Cichy L., *Wykorzystanie kolektorów słonecznych i biomasy w Polsce w świetle wyników badań własnych*, „Polityka Energetyczna”, 15/ 2, 2012, s. 29-40.
- [40] Laude A., Jonen C., *Biomass and CCS: The influence of technical change*, "Energy Policy", 60, 2013, 916-924.



- [41] Kulczyński J., *Biomasa – szansa i wyzwanie*, „Polska Energia”, 3/2009 (5), 24-25.
- [42] Hennenberg K., Dragisic C., Haye S., Hewson J., Semroc B., Savy, C., *The power of bioenergy-related standards to protect biodiversity*, “Conservation Biology”, 24, 2010, 412-423.
- [43] Azarpour A., Suhaimi S., Zahedi G., Bahadori A., *A Review on the Drawbacks of Renewable Energy as a Promising Energy Source of the Future*, “Arabian Journal for Science and Engineering”, 2013, 38, 317-328.
- [44] de Fraiture C., Giordano M., Liao Y., *Biofuels and implications for agricultural water use: blue impacts of green energy*, “Water Policy”, 10, 2008, 67-81.
- [45] Pimentel D., Marklein A., Toth M., Karpoff M., Paul G., McCormack R., *Food versus biofuels: environment and economic costs*, “Human Ecology”, 37, 2009, 1-12.
- [46] Niedziółka I., Zuchniarz A., *Analiza energetyczna Wybranych rodzajów biomasy pochodzenia roślinnego*, „MORTOL”, 8A, 2006, 232-237.
- [47] Ścieżko M., Zieliński H., *Termochemiczne przetwórstwo węgla i biomasy*, Wydawnictwo IChPW i IGSME PAN, Kraków 2003.
- [48] Balat M., Balat M., Kirtay E., Balat H., *Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part I: Pyrolysis systems*, vol. 50, Issue 12, 2009, 3147-3157.
- [49] Gołek E., *Zgazowanie biomasy – przewodnik*, Opole 2010, [dok. elektr.] [http://www.oze.opole.pl/Poradniki\\_OZE,str,470.html](http://www.oze.opole.pl/Poradniki_OZE,str,470.html) (dostęp: 21.03.2014).
- [50] Sadowski K., Kupiainen K., *Instalacja do produkcji w skojarzeniu energii elektrycznej i ciepła z wykorzystaniem OZE*, 2008, [dok. elektr.] [http://www.czystaenergia.pl/pdf/poleko2008\\_2\\_7.pdf](http://www.czystaenergia.pl/pdf/poleko2008_2_7.pdf) (dostęp: 21.03.2014).
- [51] Chmielniak T., Skorek J., Kalina J., Lepczyński S., *Układy energetyczne zintegrowane ze zgazowaniem biomasy*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2008.
- [52] Asadullah M., *Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review*, „Renewable and Sustainable Energy Reviews”, 29, 2014, 201-215.
- [53] Jakubiak M., Kordylewski W., *Toryfikacja biomasy*, „Archiwum Spalania”, 10, nr 1-2, 2010, 11-25.
- [54] Djuric Ilic D., Dotzauer E., Trygg L., Broman G., *Integration of biofuel production into district heating – Part II: An evaluation of the district heating production costs using Stockholm as a case study*, “Journal of Cleaner Production”, 69, 2014, 188-198.
- [55] Sangeeta Moka S., Pande M., Rani M., Gakhar R., Sharma M., Rani J., Bhaskarwar A.N., *Alternative fuels: An overview of current trends and scope for future*, “Renewable and Sustainable Energy Reviews”, 32, 2014, 697-712.
- [56] Sanna A., *Advanced Biofuels from Thermochemical Processing of Sustainable Biomass in Europe*, “Bioenergy Research”, 2014, 7, 36-47.



# CZEŚĆ 2



STANISŁAW M. PYTEL, MARCIN ZADĘCKI

INŻYNIERIA WTRĄCEŃ NIEMETALICZNYCH  
W NISKOWĘGLOWYCH STALACH KONSTRUKCYJNYCH  
O POLEPSZONEJ SKRAWALNOŚCI

---

ENGINEERING OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN LOW  
CARBON STEELS WITH ENHANCED MACHINABILITY

Streszczenie

W pracy przeprowadzono badania wpływu dodatku bizmutu, ołowiu lub wapnia na morfologię wtrąceń niemetalicznych w niskowęglowych stalach konstrukcyjnych. Ponadto obliczono zależności pomiędzy wskaźnikiem skrawalności  $B_p$ , wyznaczonym na podstawie normy koncernu Volvo Flygmotor, a twardością tych stali i parametrami stereologicznymi wtrąceń niemetalicznych.

*Słowa kluczowe: skrawalność stali, wtrącenia niemetaliczne z ołowiem, bizmutem, wapniem*

Abstract

The effect of bismuth, lead or calcium additives on morphology of non-metallic inclusions in low carbon structural steels is presented in this paper. In addition relationships between the machinability index  $B_p$  based on the standard of Volvo Flygmotor concern and hardness of steels as well as stereological parameters of non-metallic inclusions are calculated.

*Keywords: machinability of steels, non-metallic inclusions with lead, bismuth, calcium*

## 1. Wprowadzenie

Obróbka skrawaniem jest nadal szeroko rozpowszechnioną metodą ostatecznego kształtowania elementów maszyn wykonanych z niskowęglowych stali konstrukcyjnych. Koszty obróbki skrawaniem kształtują się na poziomie 20–30%, a w niektórych przypadkach osiągają nawet 50% ogólnych kosztów wytwarzania części maszyn w produkcji wielkoseryjnej i masowej. Dlatego umiejętność sterowania technologiczną cechą materiału określaną mianem skrawalności, przy równoczesnym spełnieniu wymagań konstrukcyjnych obrabianej części, nabiera dużego znaczenia aplikacyjnego [1–3].

Polepszenie skrawalności niskowęglowych stali konstrukcyjnych produkowanych w postaci półwyrobów hutniczych o symetrii osiowej (wałki, pręty), a przeznaczonych do masowej produkcji elementów maszyn ma nie tylko podstawowe znaczenie ekonomiczne, ale związane jest również z aspektami ekologicznymi oraz przepisami BHP dotyczącymi przede wszystkim [4–8]:

- możliwości wyeliminowania ze składu chemicznego stali automatowych szkodliwego dodatku ołowiu,
- zwiększenia trwałości ostrza narzędzi skrawających,
- ułatwienia magazynowania produktów skrawania przez segmentację wiórów.

Tematyka niniejszej publikacji dotyczy badania zmian w morfologii wtrąceń niemetalicznych (WN) po modyfikacji ich składu chemicznego bizmutem lub wapniem, jako dodatków polepszających skrawalność wprowadzonymi do stali w miejsce szkodliwego ołowiu. Ponadto celem badań doświadczalnych było opracowanie zależności (funkcji materiałowych) pomiędzy wskaźnikiem skrawalności  $B_p$ , wyznaczonym w oparciu o normę branżową wprowadzoną w szwedzkim koncernie Volvo Flygmotor [9], a twardością tych stali opisaną parametrami stereologicznymi WN.

## 2. Materiały do badań

Badania doświadczalne obejmują zbiór kilkunastu wytopów produkcyjnych stali niestopowych i niskostopowych o zawartości od około 0,06 do 0,2% węgla. Wytopy reprezentowane są przez dwie odmiennie kategorie metalurgiczne:

- Kategoria A: stale nieuspokojone o podwyższonej zawartości siarki  $S > 0,08\%$  (tzw. stale automatowe).
- Kategoria B: stale uspokożone odtleniane aluminium i modyfikowane wapniem.

Wytopy wykonano w postaci wlewków lub metodą ciągłego odlewania. Do badań zastosowano próbki pochodzące z wałków o średnicy 50 mm. Składy chemiczne próbek w obu kategoriach stali zamieszczono odpowiednio w tabelach 1 i 2.

## 3. Przebieg i wyniki badań doświadczalnych

### 3.1. Badania metaloznawcze

Badania metaloznawcze wykonano na polerowanych próbkach wyciętych wzdłużnie do kierunku walcowania. W ramach badań metaloznawczych przeprowadzono: ocenę mikro-

struktury i twardości stali, ocenę jakościową WN używając mikroskopu skaningowego, analizę składu chemicznego WN przy zastosowaniu mikroanalizatora rentgenowskiego EDS, pomiary parametrów stereologicznych WN za pomocą komputerowego analizatora obrazu.

Tabela 1

Skład chemiczny wytopów ze stali konstrukcyjnej – kategoria A

Nr wytopu	Gatunek stali wg AISI/SAE	[%wag.]								ppm	
		C	Mn	Si	Al	P	S	Pb	Bi	N	O
A-1C	1110	0,08	0,46	0,092	0,033	0,007	0,086	< 0,002	< 0,002	78	55
A-2W	1215	0,08	0,91	0,004	0,002	0,064	0,322	< 0,002	< 0,002	59	222
A-3C	1215	0,08	1,02	0,033	0,009	0,081	0,304	< 0,002	< 0,002	35	13
A-4W	1215	0,08	1,08	0,006	0,001	0,056	0,365	< 0,002	< 0,002	42	150
A-5W	1012	0,14	0,92	0,082	0,033	0,007	0,039	< 0,002	< 0,002	70	28
A-6W	1010	0,11	0,52	0,051	0,032	0,006	0,033	< 0,002	< 0,002	57	45
A-7C	1215	0,06	0,83	0,014	0,002	0,072	0,352	< 0,002	< 0,002	112	142
A-8W	12L14	0,07	1,08	0,004	0,002	0,077	0,315	0,16	< 0,002	54	242
A-9W	12L14	0,08	0,91	0,004	0,001	0,046	0,322	0,22	< 0,002	49	151
A-10W	12L14	0,08	0,99	0,002	0,002	0,063	0,314	0,25	< 0,002	62	191
A-11W	1214Bi	0,08	1,06	0,001	0,003	0,071	0,347	< 0,002	0,18	89	189
A-12W	1214Bi	0,08	1,06	0,001	0,002	0,075	0,336	< 0,002	0,12	58	184

Pozostałe pierwiastki [% wagowy]: N, Ni, Cr  $\leq$  0,05, Mo  $\leq$  0,02, (V, Nb, Ti, Ca, Te, Se)  $\leq$  0,002; C – ciągle odlewanie stali; W – odlewanie do wlewków

Tabela 2

Skład chemiczny wytopów ze stali konstrukcyjnej – kategoria B

Nr wytopu	Gatunek stali wg AISI/SAE	Skład chemiczny											
		[% wag.]									ppm		
		C	Mn	Si	Al	P	S	Cr	Ni	Mo	Ca	N	O
B-1C	8620	0,21	0,82	0,24	0,035	0,009	0,027	0,5	0,45	0,18	< 1	55	42
B-2C	8620	0,22	0,85	0,23	0,031	0,013	0,017	0,52	0,44	0,21	4	70	28
B-3W	8620	0,21	0,89	0,29	0,032	0,013	0,037	0,52	0,56	0,22	9	86	36
B-4W	8620	0,20	0,85	0,26	0,034	0,012	0,038	0,55	0,55	0,24	31	77	38

cd. tab. 2

B-5W	8620	0,18	0,84	0,26	0,033	0,008	0,039	0,52	0,58	0,22	35	72	30
B-6W	8620	0,24	0,83	0,31	0,030	0,007	0,044	0,5	0,55	0,12	47	92	36
B-7W	8620	0,22	0,89	0,26	0,029	0,023	0,048	0,58	0,38	0,19	62	101	40
B-8W	8620	0,22	0,52	0,31	0,031	0,007	0,052	0,48	0,54	0,11	68	136	42

Pozostałe pierwiastki [% wagowy]: V, Nb, Ti, Te, Se  $\leq$  0,002; C – ciągłe odlewanie stali; W – odlewanie do wlewków.

Twardość stali mierzono metodą Vickersa przy obciążeniu 981 N. Pomiaru przeprowadzano na przekrojach wałków w trzech obszarach: w osi, w połowie promienia oraz na powierzchni wałka. W każdym z tych punktów twardość wyznaczano sześciokrotnie. Następnie obliczano dla każdej próbki średnią wartość twardości. Zestawienie wyników pokazano dla obu kategorii stali w tabeli 3. Rozrzut wokół wartości średniej nie przekraczał 5%.

Tabela 3

Wartości średnie twardości HV<sub>100</sub> obu kategorii stali

Kategoria stali	Nr wytopu											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	89	103	144	149	116	95	138	103	104	103	111	111
B	205	198	178	173	166	155	161	150	–	–	–	–

### 3.2. Mikroanaliza składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych

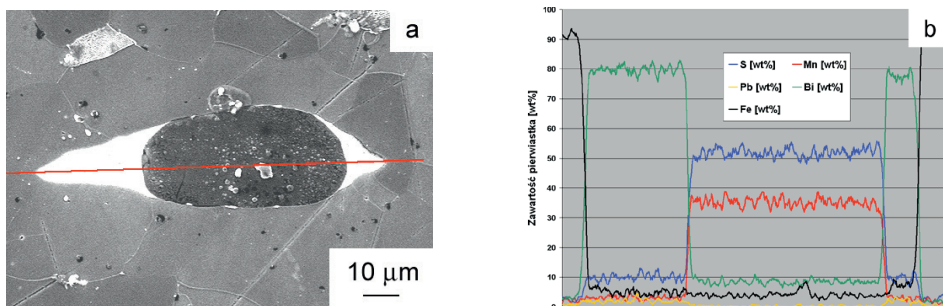
W stalach automatowych stwierdzono występowanie dwóch odmiennych rodzajów WN. W stalach bez dodatku bizmutu lub ołowiu występowały wyłącznie znacznie odkształcone wtrącenia siarczku manganu należące do tzw. I rodzaju siarczków. Po modyfikacji stali automatowych dodatkiem bizmutu lub ołowiu pojawiły się w osnowie WN o budowie dwufazowej. W celu identyfikacji składu chemicznego WN występujących w stalach konstrukcyjnych kategorii A wykonano badania ilościowe rozkładu pierwiastków (Fe, S, Mn, Bi, Pb). Badania przeprowadzono przy zastosowaniu mikroanalizatora rentgenowskiego EDS-IXRF Systems sprzężonego mikroskopem skaningowym JSM-5510LV firmy JEOL. Analizę składu chemicznego wybranych wtrąceń dwufazowych przeprowadzono dwoma metodami:

- analiza liniowa – wzdłuż linii, przechodzącej przez całe WN, co obrazuje przykład przedstawiony na rys. 1 dla stali modyfikowanej bizmutem,
- analiza powierzchniowa WN, jak przedstawiono na rys. 2 dla stali z dodatkiem bizmutu i rys. 3 dla stali z dodatkiem ołowiu.

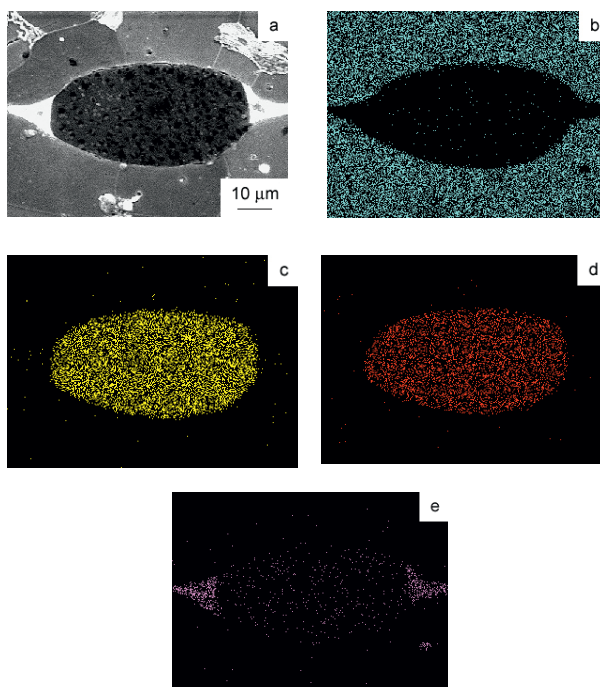
W stalach konstrukcyjnych kategorii B odtlenianych aluminium bez dodatku wapnia dominowały dwa podstawowe rodzaje WN, czyli: wielokątne nieodkształcalne wtrącenia tlenku aluminium oraz wtrącenia siarczku manganu II rodzaju występujące w postaci znacznie wydłużonych włókien. W stalach odtlenianych aluminium i modyfikowanych wapniem



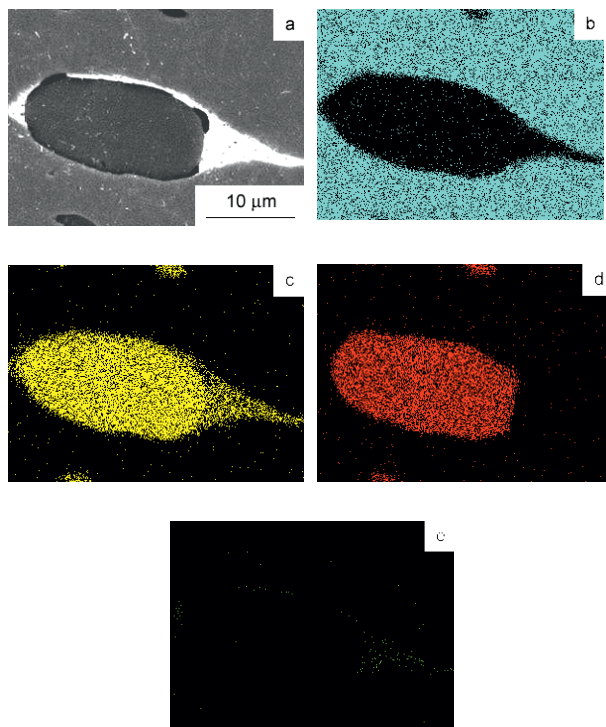
pojawiła się odrębna grupa wtrąceń o budowie dwufazowej. Na podstawie wstępnych obserwacji przy zastosowaniu SEM stwierdzono, że charakterystycznymi cechami tej budowy jest występowanie ciemniejszego rdzenia wtrąceń otoczonego fazą o znacznie jaśniejszym zabarwieniu. Ponadto zaobserwowano, że wraz ze wzrostem udziału objętościowego rdzenia te wtrącenia o budowie dwufazowej charakteryzowały się malejącym współczynnikiem kształtu co pokazano na serii mikrofotografii 3a–d.



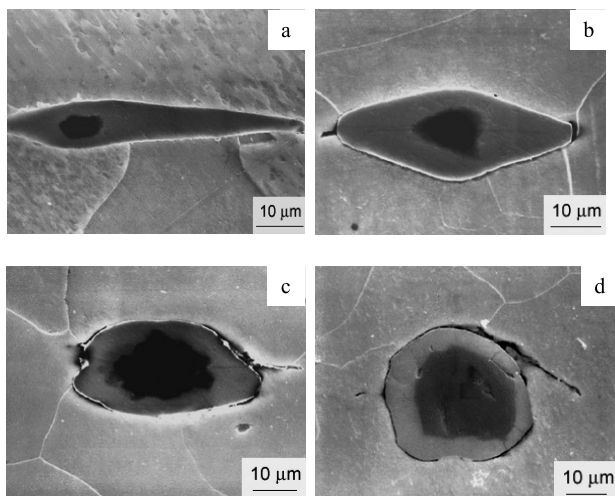
Rys. 1. Mikroanaliza liniowa składu chemicznego WN w stali automatowej z dodatkiem bizmutu: a) obraz topograficzny, b) liniowe rozkłady stężeń: Fe-K $\alpha$ , c) S-K $\alpha$ , d) Mn-K $\alpha$ , e) Bi-M $\alpha$



Rys. 2. Mikroanaliza powierzchniowa składu chemicznego WN w stali automatowej z dodatkiem bizmutu: a) obraz topograficzny, b) mapy: Fe-K $\alpha$ , c) S-K $\alpha$ , d) Mn-K $\alpha$ , e) Bi-M $\alpha$

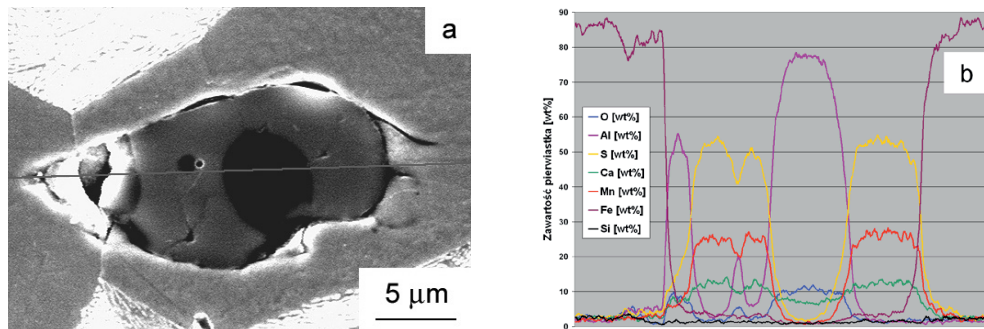


Rys. 3. Mikroanaliza powierzchniowa składu chemicznego WN w stali automatowej z dodatkiem ołowiu: a) obraz topograficzny, b) mapy: Fe-K $\alpha$ , c) S-K $\alpha$ , d) Mn-K $\alpha$ , e) Pb-L $\alpha$

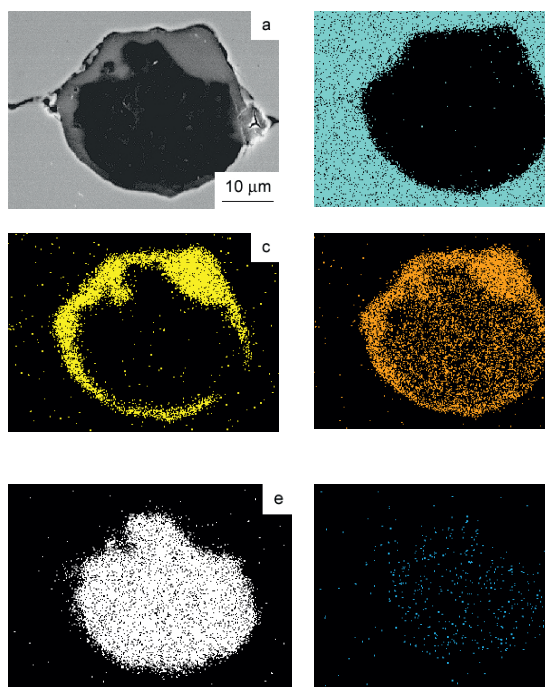


Rys. 4. Fazowa budowa tlenko-siarczków o zróżnicowanym współczynniku kształtu  $\lambda$  w stali modyfikowanej wapniem: a –  $\lambda \approx 8$ ; b –  $\lambda \approx 3$ ; c –  $\lambda \approx 2$ ; d –  $\lambda \approx 1$

W celu identyfikacji składu chemicznego WN występujących w stali kategorii B przeprowadzono również szczegółowe badania ilościowe rozkładu pierwiastków (Fe, S, Mn, Al, O, Ca). Mikroanalizę składu chemicznego wybranych wtrąceń dwufazowych przeprowadzono także dwoma metodami, co zostało przedstawione na rys. 5 i 6.

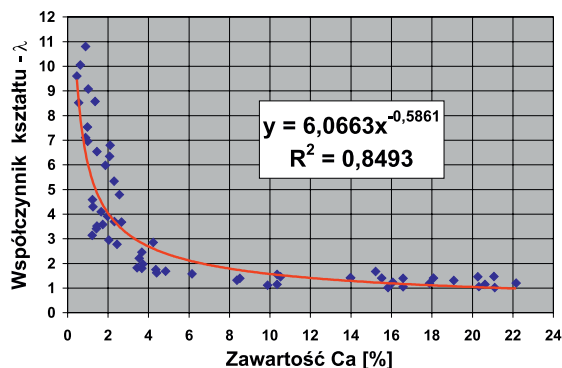


Rys. 5. Mikroanaliza liniowa składu chemicznego WN w stali konstrukcyjnej modyfikowanej wapniem: a) obraz topograficzny wtrącenia, b) liniowe rozkłady stężeń: O-K $\alpha$ , Al-K $\alpha$ , S-K $\alpha$ , Ca-K $\alpha$ , Mn-K $\alpha$ , Fe-K $\alpha$ , Si-K $\alpha$



Rys. 6. Mikroanaliza powierzchniowa składu chemicznego WN w stali konstrukcyjnej gatunku 8620 modyfikowanej wapniem: a) obraz topograficzny, b) mapy: Fe-K $\alpha$ , c) S-K $\alpha$ , Mn-K $\alpha$ , d) Ca-K $\alpha$ , e) Al-K $\alpha$ , f) O-K $\alpha$

Ponadto w ramach mikroanalizy składu chemicznego wtrąceń dwufazowych występujących w stalach kategorii B wykonano szczegółowe badania zawartości wapnia. Dla każdego WN wyznaczono również współczynnik kształtu  $\lambda$ . Dane uzyskane w wyniku tych pomiarów wykorzystano do wyznaczenia charakterystyki postaci  $\lambda = f(\text{Ca})$ , którą przedstawiono graficznie na rys. 7.



Rys. 7. Wpływ zawartości wapnia w tlenko-siarczках na współczynnik ich kształtu  $\lambda$

### 3.3. Pomiary parametrów stereologicznych WN

Do ilościowej oceny wybrano wstępnie następujące lokalne parametry stereologiczne WN, które wyznaczano na zglądach wzdłużnych do kierunku walcowania:

- $b_i$  – długość WN [ $\mu\text{m}$ ],
- $a_i$  – szerokość WN [ $\mu\text{m}$ ],
- $A_i$  – pole powierzchni WN [ $\mu\text{m}^2$ ].

Dla każdej  $i$ -tej cząstki niemetalicznej można dodatkowo obliczyć współczynnik kształtu jako:

$$\lambda_i = b_i/a_i \quad (1)$$

oraz umowną średnicę w postaci zależności:

$$d_i = (4A_i/\pi)^{1/2} \quad (2)$$

Na podstawie pomiarów zbioru WN o liczności  $N$  rozproszonych na całkowitej analizowanej powierzchni  $A_p$  zglądu metalograficznego można obliczyć wartości średnie parametrów lokalnych. Ponadto pomiary parametrów lokalnych pozwalają na określenie następujących parametrów integralnych:

$N_A$  – liczba WN w jednostkowej powierzchni zglądu [ $\text{mm}^{-2}$ ]:

$$N_A = N/A_p \quad (3)$$

$V_V$  – udział objętościowy WN [% / $\text{mm}^3$ ]:

$$V_V = (\Sigma A_i) / A_p \cdot 100\% \quad (4)$$

Pomiary stereologicznych parametrów WN przeprowadzono na zglądach wzdłużnych w trzech obszarach stosując powiększenie 500x. Do badań stereologicznych zastosowano mikroskop metalograficzny firmy NIKON z kamerą cyfrową połączoną z komputerem i programem do analizy obrazu APHELIOM. W zależności od stopnia zanieczyszczenia stali WN całkowite pole powierzchni analizowanych zglądów wynosiło od 2 do 4 mm<sup>2</sup>. Na podstawie pomiarów obliczono podstawowe parametry stereologiczne charakteryzujące zbiór WN występujących w badanych materiałach. Wyniki średnich pomiarów parametrów stereologicznych WN zamieszczono w tabeli 4 oraz 5.

gdzie:

- $\Sigma b$  – sumaryczna długość WN na jednostkowej powierzchni zglądu [ $\mu\text{m}/\text{mm}^2$ ],
- $A$  – średnie pole powierzchni WN [ $\mu\text{m}^2$ ],
- $b$  – średnia długość WN [ $\mu\text{m}$ ],
- $d$  – średnia średnica WN [ $\mu\text{m}$ ],
- $\lambda$  – średni współczynnik kształtu WN.

### 3.5. Ocena skrawalności stali

W badaniach zastosowano metodę oceny skrawalności opartą na trwałości ostrza skrawającego opisaną w branżowej normie szwedzkiego koncernu Volvo [9]. Stosowana w firmie Volvo metodyka pomiaru służy do oceny skrawalności szerokiej gamy stopów metali, a przede wszystkim stali konstrukcyjnych przeznaczonych do obróbki skrawaniem. Metoda Volvo polega na stopniowym frezowaniu stalowego wałka o średnicy 50 mm i długości 150 mm specjalną głowicą wyposażoną w ostrze ze stali szybko tnącej do momentu osiągnięcia zużycia o wartości 0,7 mm na powierzchni przyłożenia narzędzia skrawającego. Proces frezowania jest realizowany przy zastosowaniu komputerowo sterowanej frezarki pionowej pozwalającej na bezstopniową zmianę prędkości obrotowej wrzeciona. Szczegóły przeprowadzenia testu skrawalności według tej metody opisano w normie (STD-1127,281) [9]. Jako wynik wyznacza się bezwymiarowy wskaźnik skrawalności  $B_i$ . Pomiar skrawalności zostały zrealizowane w ramach współpracy międzynarodowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Krakowskiej z The Basic Metals Processing Research Institute (BAMPRI), University of Pittsburgh, PA, USA.

## 4. Charakterystyki skrawalności stali

Do obliczenia zależności funkcyjnych pomiędzy wskaźnikiem skrawalności  $B_i$  a parametrami charakteryzującymi geometrię WN zastosowano program komputerowy Statistica 6.2 PL i metodykę wielokrotnej regresji liniowej dla poziomu ufności  $\alpha = 0,05$ .

Obiektem analizy statystycznej była zależność określona mianem charakterystyki skrawalności, która opisuje wpływ twardości stali HV oraz uogólnionego wskaźnika geometrii wtrąceń  $W_s$  na wskaźnik skrawalności  $B_i$ . W postaci ogólnej ta zależność opisana jest funkcją:

$$B_i = f(\text{HV}, W_s) \quad (5)$$

Tabela 4

Średnie parametry stereologiczne WN w stalach konstrukcyjnych – kategoria A

Nr stali	$N_A$	$V_V$	$\Sigma b$	$A$	$b$	$d$	$\lambda$
A-1C	495	0,896	4686	18,1	9,5	4,4	4,0
A-2W	165	1,242	2376	75,1	14,4	8,1	3,2
A-3C	389	1,440	3673	37,0	9,4	5,2	3,1
A-4W	199	1,920	2348	96,6	11,8	10,1	3,4
A-5W	84	0,418	857	49,6	10,2	5,5	2,6
A-6W	98	0,462	1258	47,3	12,9	7,4	2,7
A-7C	913	1,229	6225	13,5	6,8	3,4	4,2
A-8W	150	1,547	2209	102,9	14,7	9,1	2,6
A-9W	254	2,082	3591	82,1	14,2	8,7	2,3
A-10W	279	1,697	2710	60,8	9,7	7,2	1,8
A-11W	185	1,777	2857	95,9	15,4	8,7	2,5
A-12W	165	1,980	2956	120,2	18,0	10,3	2,7

Tabela 5

Średnie parametry stereologiczne WN w stalach konstrukcyjnych – kategoria B

Nr stali	$N_A$	$V_V$	$\Sigma b$	$A$	$b$	$d$	$\lambda$
B-1C	175	0,166	1310	9,5	7,5	3,0	6,2
B-2C	120	0,125	1029	10,4	8,6	2,4	5,5
B-3W	68	0,252	859	36,9	12,6	4,5	5,7
B-4W	92	0,368	1420	39,9	15,4	5,8	4,7
B-5W	96	0,373	1049	38,7	10,9	6,0	3,5
B-6W	132	0,421	977	32,0	7,4	4,4	3,0
B-7W	84	0,536	1080	63,8	12,9	7,4	3,5
B-8W	185	0,804	1678	43,5	9,1	6,4	3,0

Wyznaczanie charakterystyk materiałowych realizowano metodą wielokrotnej regresji liniowej przy zastosowaniu programu STATISTICA [10]. Dane do obliczeń przedstawiono w tabeli 6 oraz 7. Wyniki pokazano graficznie odpowiednio na rys. 8 i 9.

Tabela 6

Zestawienie wskaźników skrawalności, twardości oraz średnich parametrów stereologicznych WN w stalach kategorii A

Nr stali	$B_i$	HV <sub>100</sub>	$V_V$	$\lambda$	$W_s$
A-1C	60,3	89	0,896	4,0	0,226
A-2W	87,8	103	1,242	3,2	0,394
A-3C	59,1	144	1,440	3,1	0,468
A-4W	70,2	149	1,920	3,4	0,557
A-5W	68,2	116	0,418	2,6	0,159
A-6W	78,1	95	0,462	2,7	0,169
A-7C	71,4	138	1,229	4,2	0,291
A-8W	107,8	103	1,547	2,6	0,601
A-9W	113,0	104	2,082	2,3	0,897
A-10W	127,0	103	1,697	1,8	0,943
A-11W	116,1	111	1,777	2,5	0,711
A-12W	119,3	111	1,980	2,7	0,726

Tabela 7

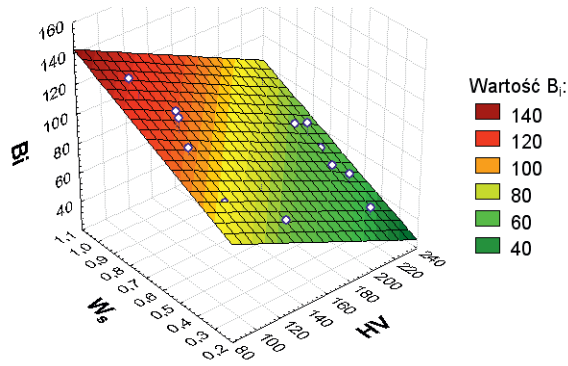
Zestawienie wskaźników skrawalności, twardości oraz średnich parametrów stereologicznych WN w stalach kategorii B

Nr stali	$B_i$	HV	$V_V$	$\lambda$	$W_s$
B-1C	33,9	205	0,166	6,2	0,027
B-2C	34,8	198	0,125	5,5	0,022
B-3W	40,9	178	0,252	5,7	0,044
B-4W	49,0	173	0,368	4,7	0,078
B-5W	54,5	166	0,373	3,5	0,105
B-6W	60,2	155	0,421	3,0	0,141
B-7W	62,7	161	0,536	3,5	0,153
B-8W	68,3	150	0,804	3,0	0,272

Gdzie:  $W_s = V_V / \lambda$  – uogólniony wskaźnik geometrii wtrąceń

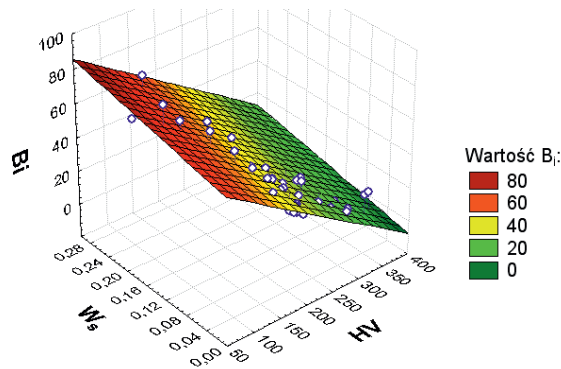


$$B_i = 103,4 - 0,376 HV + 63,03 W_s \quad (6)$$



Rys. 8. Zależność  $B_i = f(HV, W_s)$  dla stali automatowych (kategoria A)

$$B_i = 77,1 - 0,211 HV + 64,55 W_s \quad (7)$$



Rys. 9. Zależność  $B_i = f(HV, W_s)$  dla stali modyfikowanych wapniem (kategoria B)

## 5. Dyskusja wyników badań

Jakościowa oraz ilościowa identyfikacja WN w stalach automatowych bez dodatku modyfikatorów bizmutu lub ołowiu potwierdziła obecność zbioru odkształconych plastycznie siarczków I rodzaju. Taka morfologia WN związana jest z brakiem odtlenienia stali aluminium, bardzo niską zawartością krzemu oraz wysoką zawartością tlenu  $O > 150$  ppm w jej składzie chemicznym. Po modyfikacji wytopów dodatkiem bizmutem lub ołowiem morfologia WN uległa widocznym zmianom. Na podstawie szczegółowych obserwacji mikroskopowych oraz wyników badania składu chemicznego WN stwierdzono, że te modyfikatory w trakcie obróbki plastycznej na gorąco są przemieszczane do stożkowych pustek znajdująca-

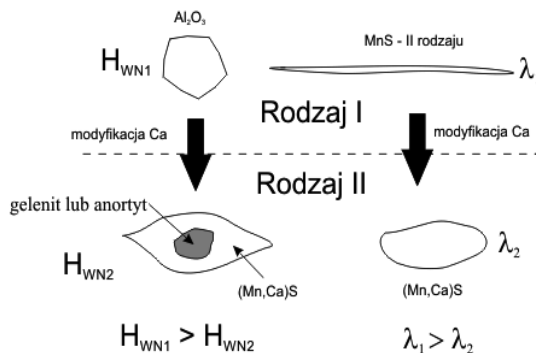
cych się po obu stronach wtrąceń MnS I rodzaju powodując stopniowe ich wypełnianie (rys. 1–3). Podstawową przyczyną takiego przebiegu zjawisk strukturalnych jest niska temperatura topnienia wymienionych pierwiastków oraz bardzo niskie tarcie na granicy fazowej wtrącenie–metalowa osnowa. Ten mechanizm powoduje, że siarczki MnS I rodzaju posiadające płynną warstwę wierzchnią podlegają zmniejszonym odkształceniom plastycznym podczas walcowania na gorąco i dlatego charakteryzują się mniejszym współczynnikiem kształtu.

Badania metalograficzne stali konstrukcyjnych odtlenianych aluminium (kategoria B) bez dodatku wapnia ujawniły, że we wszystkich próbkach występowały dwa podstawowe rodzaje WN: plastyczne siarczki MnS II rodzaju w postaci włókien oraz bardzo twarde i nieodkształcone wtrącenia tlenku aluminium- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Jak to potwierdziły badania mikroskopowe przy zastosowaniu SEM zawartość wapnia w stalach kategorii A w przedziale od 4 ppm do około 70 ppm spowodowała stopniowe zmiany morfologiczne we WN polegające na pojawieniu się cząstek o budowie dwufazowej i zróżnicowanych wartościach współczynnika kształtu –  $\lambda$ . W rdzeniach wtrąceń widocznych na mikrofotografiach rys. 4–6 w postaci ciemnych obszarów stwierdzono występowanie trzech pierwiastków: tlenu, aluminium i wapnia natomiast w warstwie wierzchniej zidentyfikowano: mangan, wapń i siarkę, co zilustrowano na rys. 5 i 6. Na tej podstawie można przypuszczać, że analizowane wtrącenia posiadają rdzenie tlenkowe należące do pseudopodwójnego układu  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  z ewentualną niewielką ilością  $\text{SiO}_2$  lub  $\text{MnO}$  natomiast ich otoczki stanowi złożony siarczek o wzorze  $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{S}$ .

Ponadto w trakcie badań za pomocą mikroanalizy EDS stwierdzono, że obok dwufazowych tlenko-siarczków w zbiorze WN zidentyfikowano również wtrącenia  $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$  charakteryzujące się bardziej zwartym kształtem w porównaniu z włóknistymi siarczkami MnS II rodzaju występującymi w stalach bez dodatku wapnia.

Ogólny jakościowy schemat oddziaływania dodatku wapnia na twardość wtrąceń ( $H_{\text{WN1}}$ ,  $H_{\text{WN2}}$ ) oraz ich kształt w stalach odtlenianych aluminium przedstawiono na rys. 10.

Jak należało się spodziewać, stale automatowe osiągają znacznie wyższe wartości wskaźnika skrawalności  $B_f$  niż stale odtleniane aluminium oraz modyfikowane wapniem. Wynika to przede wszystkim ze znacznie wyższej zawartości siarki oraz dodatku bizmutu lub ołowiu w tych materiałach w porównaniu ze stalami modyfikowanymi dodatkiem wapnia. Jak po-



Rys. 10. Schemat wyjaśniający oddziaływanie dodatku wapnia na twardość wtrąceń ( $H_{\text{WN1}}$  oraz  $H_{\text{WN2}}$ ) oraz ich kształt w stalach konstrukcyjnych odtlenianych aluminium

twierdziły to pomiary skrawalności stali automatowych wpływ modyfikacji wtrąceń siarczowych za pomocą bizmutu jest równoznaczny z oddziaływaniem dodatku ołowiu

Obszerne zestawienia wyników pomiarów parametrów stereologicznych WN zamieszczone w tabelach 4 i 5 wyraźnie wskazują, że niezależnie od kategorii stali najważniejszy wpływ na wartość tych wielkości mają następujące czynniki:

- zawartość siarki zarówno w I jak i II kategorii stali decyduje o ułamku objętości WN –  $V_v$ ,
- pierwiastki modyfikujące (ołów lub bizmut) skład chemiczny WN w stalach automatowych oraz dodatek wapnia w stalach konstrukcyjnych odtlenianych aluminium zmniejszają współczynnik kształtu WN- $\lambda$ , co prowadzi do ich stopniowej sferoidyzacji.

Obliczenia statystyczne metodą wielokrotnej regresji liniowej, których wyniki zamieszczono w postaci zależności (6) i (7) pokazują zróżnicowany wpływ twardości stali HV oraz parametrów stereologicznych WN na wskaźnik na skrawalności  $B_i$ . Wzrost twardości stali automatowych powoduje silniejszy spadek skrawalności niż w przypadku stali modyfikowanych wapniem. Wyniki analizy statystycznej dla funkcji  $B_i = f(HV, W_v)$  wskazują, że dla stali kategorii B modyfikowanej wapniem wpływ uogólnionego wskaźnika kształtu wtrąceń WS na wskaźnik skrawalności jest porównywalny o czym świadczą odpowiednio wartości stałych (63.03 i 64.55) we wzorach (6) i (7).

W podsumowaniu otrzymanych wyników pracy w postaci zależności matematycznych o ogólnej wzorze  $B_i = f(HV, W_v)$  należy podkreślić, że eksperymentalne dane otrzymano dla półwyrobów o symetrii osiowej (stalowych wałków), będących produktem wyjściowym do wytwarzania odkuwek np. w przemyśle motoryzacyjnym. W związku z tym wyniki badań są adekwatne tylko dla tego rodzaju półwyrobów wykonanych z niestopowych i niskostopowych stali konstrukcyjnych.

## 6. Podsumowanie

- 1) W wyrobach walcowanych o symetrii osiowej wykonanych ze stali automatowych zidentyfikowano odkształcalne siarczki manganu I rodzaju, po modyfikacji dodatkiem ołowiu lub bizmutu zaobserwowano wtrącenia o budowie dwufazowej. Dodatek bizmutu lub ołowiu hamuje odkształcalność siarczaków, co powoduje wyraźny spadek ich współczynnika kształtu do wartości  $1 < \lambda < 2$ . W konsekwencji ten mechanizm prowadzi do polepszenia skrawalności w stosunku do stali automatowych bez dodatku modyfikatorów. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów skrawalności stali automatowych z dodatkiem bizmutu lub ołowiu można wnioskować, że ich skrawalność jest niemal identyczna. Ze względu na szkodliwe oddziaływanie ołowiu na środowisko należy go zastępować dodatkiem bizmutu.
- 2) Modyfikacja wtrąceń niemetalicznych w stalach konstrukcyjnych odtlenianych aluminium za pomocą dodatku wapnia spowodowała zmiany w ich budowie fazowej oraz parametrach stereologicznych w tym przede wszystkim w kształcie cząstek. Zmiany strukturalne w stalach modyfikowanych wapniem polegają na utworzeniu się wtrąceń o budowie złożonej charakteryzujących się rdzeniem zawierającym głównie CaO oraz  $Al_2O_3$  natomiast warstwa wierzchnia zawiera (Mn,Ca)S. Ten mechanizm powoduje zanikanie bardzo twardych wtrąceń  $Al_2O_3$ . Te zmiany w składzie chemicznym wtrąceń wywołują ich sferoidyzację, co, jak wykazały badania, polepsza skrawalność stali, a w konsekwencji powoduje zwiększenie trwałości narzędzi skrawających.

- 3) W wyniku przeprowadzonych badań skrawalności niskowęglowych stali konstrukcyjnych o twardości osnowy w zakresie od około 90 HV<sub>100</sub> do 200 HV<sub>100</sub> stwierdzono korzystne oddziaływanie wzrastającego ułamka objętości oraz malejącego współczynnika kształtu wtrąceń na zmniejszenie zużycia narzędzia skrawającego stosowanego w teście Volvo.
- 4) Obliczone w pracy zależności pomiędzy wskaźnikiem skrawalności stali a geometrią wtrąceń niemetalicznych i twardością stalowej osnowy o ogólnej postaci  $B_i = f(HV, W_c)$  stanowią doświadczalną bazę danych do projektowania procesów metalurgicznych stali o polepszonej skrawalności oraz doboru warunków skrawania stali konstrukcyjnych stosowanych w przemyśle maszynowym, co w praktyce przemysłowej ma zarówno znaczenie ekonomiczne jak również ekologiczne.

## Literatura

- [1] *Tool and Manufacturing Engineers Handbook*, Vol. I, Machining 1986.
- [2] Miernik M., *Skrawalność metali – metody określania i prognozowania*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000.
- [3] Tonshoff H.K., Kaestner W., *Machinability of Steel forgings and their Economic Prediction*, Proc.of International Conference and Workshop on the Factors Influencing Machining, Cincinnati, Ohio, USA, 12–14 September 1989.
- [4] Orecki K., Wusatowski R., *Stale o polepszonej skrawalności – Stan i perspektywy*, IMŻ, Gliwice 1985.
- [5] Gearhart J., Menke D., Griffith C., Mills K., *Getting the Lead Out Impacts of and Alternatives for Automotive Lead Uses*, A report by: Environmental Defense, Ecology Center, Clean Car Campaign, Washington 2003.
- [6] Pytel S.M., Garcia C.I., DeArdo A.J., Eriksson U., *Quantitative Assessment of the Influence of Calcium Additions on Tool Wear*, ASM International's Seminar and Applications Forum on a System Approach to Machining, Institute of Advanced Manufacturing Sciences Inc., Cincinnati, Ohio, USA, 4–5 May 1993.
- [7] Pytel S., Rudnik S., *The Role of Inclusions Morphology on Machinability of Structural Bar Steels*, Proceedings The 35th Mechanical Working and Steel Processing Conference, Pittsburgh, PA, USA, October 24–27, 1993.
- [8] Garcia C.I., Pytel S.M., DeArdo A.J., *A New System to Quantitatively Assess the Machinability of Materials*, Proceedings The 35th Mechanical Working and Steel Processing Conference, Pittsburgh, PA, USA, October 24–27, 1993.
- [9] *The Volvo Standard Machinability Test, Std.1018.712*, The Volvo Laboratory for Mgf Research, Trollhatten, Sweden, 1989. R. Kiessling, N.Lange., *Non-Metallic Inclusions in Steel*, SW1, tom I–III, London 1968.
- [10] Program STATISTICA, data analysis software system, version 6, StatSoft, Inc., 2001.



KRZYSZTOF MIERNIK

## ROZWÓJ STALI KONSTRUKCYJNYCH TYPU DP

---

## DEVELOPMENT OF DUAL-PHASE STRUCTURAL STEELS

### Streszczenie

Praca zawiera przegląd dotychczasowych osiągnięć z zakresu inżynierii stali konstrukcyjnych o podwyższonych własnościach wytrzymałościowych. Przedstawiono kierunki rozwoju tych materiałów razem ze związanymi z nimi pracami badawczymi, ze szczególnym naciskiem na stale konstrukcyjne typu Dual Phase. Stosowanie nowych rozwiązań inżynierii materiałowej w zakresie produkcji materiałów stalowych przyczynia się do ograniczenia zużycia energii podczas ich wytwarzania oraz możliwości stosowania na elementy konstrukcyjne. Prowadzone w tym zakresie badania zapewniają zarówno możliwość zmniejszenia przekrojów i mas konstrukcji, jak również aplikacji tych materiałów na elementy o dużych przekrojach.

*Słowa kluczowe: stal dwufazowa, motoryzacja, obróbka cieplna, martenzyt*

### Abstract

The study presents the overview of the existing achievements of the engineering of structural steel characterized by advanced mechanical properties. The trends in the development of these materials, supplemented by the related research work, in particular focused for constructional steels Dual Phase type. The application of new materials engineering solutions for the production of steels helps to reduce energy consumption during production and the possibility of the use of construction elements. Conducted studies in this topic provide the possibility of reducing cross-section and weight of the constructions as well as the application of the materials for large cross sections elements.

*Keywords: DP-type steel, automotive, heat treatment, martensite*

## 1. Wprowadzenie

Zapotrzebowanie na stale konstrukcyjne wytwarzane tradycyjnymi metodami jest coraz mniejsze ze względu na ich niskie własności wytrzymałościowe. Spowodowane jest to faktem, że umocnienie tych stali następuje na drodze zwiększenia zawartości węgla, a co za tym idzie wzrostu kruchości oraz podatności na pękanie przy jednoczesnym spadku spawalności tych materiałów.

Tendencje w rozwoju nowych gatunków stali opierają się na założeniu uzyskiwania wysokich własności wytrzymałościowych połączonych z dobrą ciągliwością i odpornością na pękanie przy zachowaniu dobrej spawalności tych stali.

Początki prac nad stalami dwufazowymi sięgają lat trzydziestych, kiedy to Grabe [1] dołączył do dokumentacji patent produkcji nowego materiału na łożyska o strukturze dwufazowej, otrzymanego po bezpośrednim chłodzeniu z obszaru  $\alpha + \gamma$  stali o zawartości 0,25% C. W roku 1947 Herres i Lorig [2] po raz pierwszy opisali proces niekompletnego austenitowania stali, która prowadziła do powstania wysokostopowego austenitu wyspowego i jego późniejszej przemiany w martenzyt.

Zainicjowane w latach 60. przez Williama i Daviesa [3] badania dotyczące rozwoju ferrytyczno-martenzytycznych stali walcowanych postrzegane są jako początek badań nad stalami dwufazowymi. W tym okresie opracowano również kilka patentów amerykańskich dotyczących stali ferrytyczno-martenzytycznych.

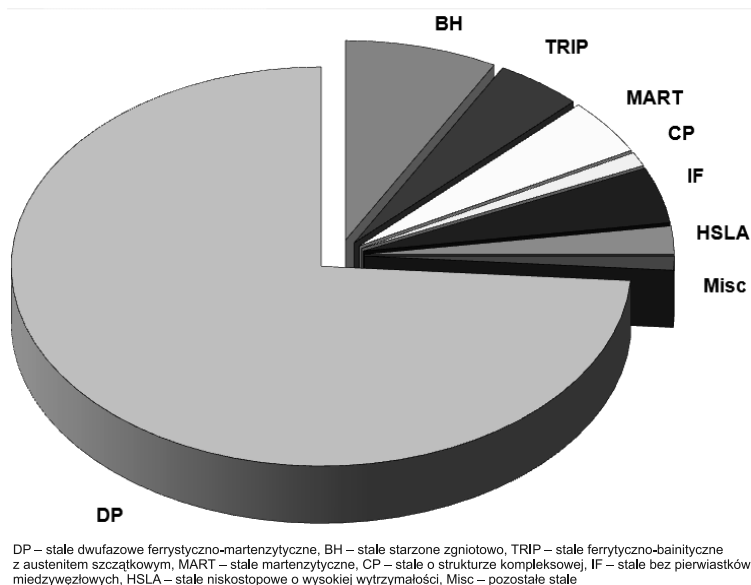
W latach 70. Tamura [4] przedstawił korelację pomiędzy wytrzymałością stali a ilością martenzytu, natomiast Hayami i Furukawa [5] prowadzili intensywne badania stali o strukturach ferrytyczno-martenzytycznych uzyskiwanych na drodze wyżarzania ciągłego oraz określili tego typu materiały jako stale dwufazowe.

Przełom XX i XXI wieku to okres intensywnych prac badawczych z zakresu inżynierii materiałowej mających na celu opracowanie nowych technologii oraz nowych materiałów konstrukcyjnych, charakteryzujących się wysokimi własnościami mechanicznymi. Jednym z przykładów może być program poszukiwania stali typu AHSS (*Advanced High Strength Steels*), powstały przy współdziałaniu największych ośrodków badawczych i przemysłu motoryzacyjnego, będący odpowiedzią na zapotrzebowanie na nowe stale o podwyższonej wytrzymałości i plastyczności. Aplikacyjne zastosowanie takich materiałów przyczyniło się do redukcji masy wytwarzanych pojazdów oraz zwiększenia ochrony środowiska przy jednoczesnej poprawie bezpieczeństwa oraz zmniejszenia awaryjności.

Zgodnie z wynikami badań zrealizowanych w ramach programu ULSAB-AVC Program (*Ultra Light Steel Auto Body – Advanced Vehicle Concepts*) zastosowanie w 85% stali typu AHSS umożliwiło redukcję masy karoserii o około 25% bez zwiększenia kosztów produkcji [6].

Jak przedstawiono na rys. 1 zdecydowana większość składników poszycia samochodu jest zaprojektowana z wykorzystaniem stali dwufazowej. Ze względu na jej szczególne cechy mikrostrukturalne, ferrytyczno-martenzytyczna stal typu DP stanowi atrakcyjną kombinację wytrzymałości i ciągliwości [2, 8–11]. Zastosowanie materiałów otrzymanych w wyniku programu ULSAB-AVC umożliwiło redukcję masy przeciętnego nadwozia.

Duże sukcesy uzyskane w programie ULSAB sprowokowały do dalszych poszukiwań, mających na celu redukcję masy pojazdu. W projekcie ULSAC (*UltraLight Steel Auto Closure*) oraz ULSAS (*UltraLight Steel Auto Suspension*) podjęto próbę redukcji masy drzwi oraz elementów zawieszenia pojazdów przez wprowadzenie zmian stosowanych rozwiązań konstrukcyjnych i materiałowych. Konsorcjum 35 producentów stali oraz przedstawicie-



Rys. 1. Zastosowanie stali wysokowytrzymałych na elementy karoserii samochodowych [7]

li przemysłu motoryzacyjnego na czele z Porsche Engineering Services (PES) w wyniku wieloletnich szczegółowych badań i zastosowania innowacyjnych technologii materiałowo-konstrukcyjnych doprowadziło do opracowania uniwersalnych projektów szkieletów drzwi oraz elementów zawieszek pojazdów. Ograniczenie masy stosowanych materiałów wyniosło (w zależności od producenta) od 10 do 31% przy zachowaniu tych samych parametrów technologicznych i wytrzymałościowych [12].

## 2. Inżynieria stali DP

Ideą inżynierii stali DP jest wytworzenie stali ferrytyczno-martenzytycznej w wyniku nagrzania jej do zakresu  $\alpha + \gamma$ , wygrzaniu w tej temperaturze z następującym przyspieszonym ochłodzeniem. Udział objętościowy otrzymanych faz jest funkcją składu chemicznego oraz temperatury wyżarzania w zakresie  $\alpha + \gamma$ , która może być realizowana różnymi technikami.

Dwufazowa stal walcowana na zimno może być przetwarzana w piecach do wyżarzania ciągłego lub stopniowego, jednak znaczna różnica w szybkości chłodzenia pomiędzy tymi urządzeniami powoduje konieczność skorygowania składu chemicznego stopu, aby zaszła przemiana martenzytyczna. Ponadto stale te mogą być wytwarzane w stanie walcowanym na gorąco przez chłodzenie bezpośrednio na samotoku odprowadzającym.

Poniżej przedstawiono techniki prowadzące do otrzymania mikrostruktury dwufazowej, jakie rozwinięto w trakcie prac nad tego typu stalami..



## 2.1. Wyżarzanie stopniowe stali

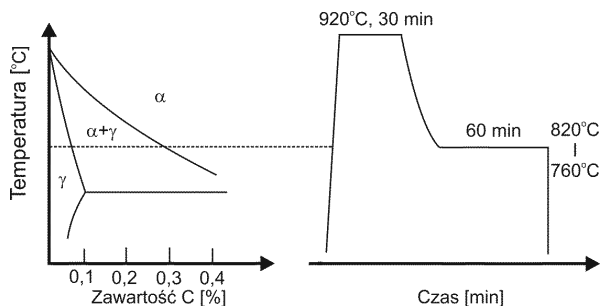
Pierwsze prace nad stalami dwufazowymi przeprowadzono w piecach kołpakowych. Zasada działania tego typu pieca polega na stopniowym nagraniu elementu przez umieszczenie wsadu, najczęściej zwiniętego arkusza blachy, na stałej podstawie i przykryciu go muflą stalową, a następnie nałożeniu na nią ciężkiego kołpaka ogrzewanego gazem lub oporowo prądem elektrycznym. Przy wyżarzaniu stopniowym, szybkość chłodzenia od temperatury wyżarzania jest bardzo niska, dlatego wymagane są obecności dodatków stopowych, które zapewniają wysoką hartowność. Praca Matsuoka, Takashi, Yamamori i Kakunosuke [13] pokazała, że mikrostruktura dwufazowa może być wytworzona poprzez stopniowe wyżarzanie, stosując stal zawierającą 2,5% Mn. Mould i Skena [14] dowiedli z kolei, że taka ilość Mn to minimalna zawartość potrzebna do wytworzenia wymaganej mikrostruktury. Badania Crawleya [15] nad podobnym składem pokazały, że stale wytworzone na drodze wyżarzania stopniowego miały nieznacznie niższe wartości wydłużenia niż te wytworzone na drodze wyżarzania ciągłego. Autorzy zaproponowali również czas wyżarzania około 5 godzin niezbędny dla zapewnienia odpowiedniej dyfuzji manganu do austenitu.

Pomimo że mangan znacznie podwyższa hartowność, konieczność wprowadzenia tak dużej jego ilości przy wyżarzaniu stopniowym czyni te materiały drogimi i prowadzi do powstawania problemów z segregacją składników oraz różnic we właściwościach. Zastosowanie tego procesu do wytwarzania stali dwufazowych zostało przez to ograniczone i miało swoje źródło również w ograniczonej możliwości zaadoptowania urządzeń do wyżarzania ciągłego [16].

## 2.2. Wyżarzanie ciągle stali

Wyżarzanie ciągle zostało zaadoptowane na skalę przemysłową w Japonii w 1972 r., o czym zadecydowały ekonomiczne i metalurgiczne korzyści w porównaniu z tradycyjnym procesem stopniowego wyżarzania. W połączeniu ze stalami walcowanymi na zimno zastosowanie wyżarzania ciągłego jest korzystne ze względu na wyższe szybkości chłodzenia mieszczące się w zakresie krytycznych szybkości chłodzenia, kojarzonych z materiałami niskostopowymi. Schematyczny diagram wyżarzania ciągłego zaadoptowanego dla stali dwufazowych zilustrowano na rys. 2.

W opisywanej technice materiał jest ogrzewany szybko powyżej temperatury  $A_{c3}$ , w której wytrzymawany jest przez krótki okres czasu zanim zostanie schłodzony w ośrodku do



Rys. 2. Schemat wyżarzania ciągłego dla stali DP [8]

temperatury międzykrytycznej i zahartowany. Istotna jest również szybkość chłodzenia z temperatur wyżarzania zakresu  $\alpha + \gamma$ , ponieważ wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia maleje ilość nowo powstałego ferrytu, a rośnie martenzytu (bainitu). Węgiel dyfunduje z nowo powstałego przy wolnym chłodzeniu ferrytu do austenitu powodując jego wzbogacenie oraz obniżenie temperatury  $M_s$ . Powolne chłodzenie sprzyja poprawie ciągliwości, ale pogorszeniu ulegają własności wytrzymałościowe, ponieważ zwiększa się ilość plastycznego ferrytu, a zmniejsza austenitu, co po przemianie przekłada się na mniejszą ilość martenzytu (bainitu) [14, 17, 18–20]. Matsumura wraz z współpracownikami [15] zasugerowali, że dla otrzymania wysokich własności wytrzymałościowych wyżarzanie należy przeprowadzić w zakresie  $\alpha + \gamma$  w pobliżu temperatury  $A_{c1}$ , następującym szybkim chłodzeniem do temperatury przemiany izotermicznej. Podobne właściwości mechaniczne można uzyskać przez wyżarzanie w zakresie dwufazowym w pobliżu temperatury  $A_{c3}$ , po którym powinno nastąpić powolne ochłodzenie do temperatury bliskiej  $A_{r1}$ , kolejnym szybkim chłodzeniem do temperatury przemiany izotermicznej. Istotny wpływ uzyskiwaną mikrostrukturę ma również skład chemiczny. Sakuma i inni [15] zaobserwowali, że zmniejszając ilość Si przy stałej ilości Mn lub dla stałej ilości Si zmniejszając ilość Mn uzyskuje się zbliżone właściwości mechaniczne dla różnych szybkości chłodzenia.

Wyższa temperatura wyżarzania ma znaczący wpływ na stale wysokomanganowe, bowiem wyższe temperatury prowadzą do podwyższenia dyfuzji manganu i wzbogacenia nim austenitu. Jakkolwiek, przy niewielkiej zawartości manganu, temperatura wyżarzania ma mniejszy wpływ, ponieważ węgiel jest bardziej znaczącym składnikiem. Osiąga on w krótszym czasie stan równowagi pomiędzy austenitem a ferrytem z powodu jego szybszej dyfuzji. Z drugiej strony, temperatura wyżarzania musi być wystarczająco wysoka, aby zapewnić dyfuzję węgla i powstanie struktury dwufazowej w krótkim czasie.

Po zabiegu hartowania z zakresu dwufazowego ( $\alpha + \gamma$ ) stal może być ponownie nagrzana do temperatury między 230–400°C i wytrzymała w tej temperaturze przez krótki czas, co zapewnia uzyskanie optymalnych własności w wyniku procesu odpuszczania [21, 22].

Obecnie wytwarzane blachy typu DP, przeznaczone na elementy karoseryjne, wytwarzane są w sposób ciągły, z wykorzystaniem techniki regulowanego walcowania, w celu rozdrobnienia mikrostruktury z następującym przyspieszonym chłodzeniem z zakresu  $\alpha + \gamma$ . Taki sposób obróbki zapewnia silnie rozdrobnioną i jednorodną strukturę ferrytyczno-martenzytyczną lub ferrytyczno-bainityczną [23–26].

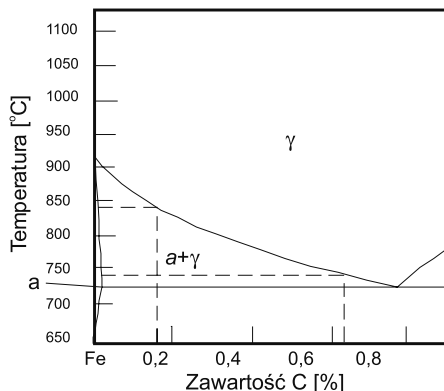
Wraz ze wzrostem grubości produkowanych materiałów ważnym aspektem wytwarzania stali dwufazowej jest jej hartowność, której miarą jest średnica idealna zahartowanego na wskroś materiału. Jest to największa możliwa średnica gotowego wyrobu, jaką możemy otrzymać stosując środowiska chłodzące o różnej intensywności chłodzenia i zależy głównie od składu chemicznego austenitu.

Węgiel ma największy wpływ na hartowność stali oraz na twardość i morfologię martenzytu. W stalach dwufazowych, zawartość węgla w austenicie pierwotnym można kontrolować w dwojaki sposób:

- na drodze regulowanej zawartości węgla w materiale stalowym w formie wejściowej,
- przez utrzymanie wartości temperatury wyżarzania w zakresie  $\alpha + \gamma$ .

Stosując regułę dźwigni na układzie Fe-Fe<sub>3</sub>C (rys. 3) można zauważyć, że przy niskiej temperaturze zakresu  $\alpha + \gamma$  stężenie węgla zawartego w małej objętości austenitu jest stosunkowo wysoka, dlatego hartowność będzie również wysoka [19]. W przeciwnym przypadku, gdy temperatura wyżarzania w zakresie  $\alpha + \gamma$  będzie wysoka, udział objętościowy austenitu wzrasta,

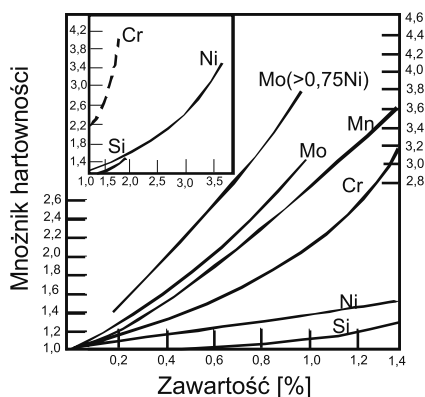
przez co zmienia się koncentracja węgla, co z kolei prowadzi do obniżenia hartowności. Koo i Thomas zasugerowali, że zawartość węgla w stali wyjściowej powinna kształtować się na poziomie 0,1%, aby osiągnąć efektywną kontrolę nad względną koncentracją węgla w austenicie i ferrycie. Wyższe zawartości węgla mogą prowadzić do zacieśniania się pól dwufazowych. Zasugerowali oni również optymalną zawartość węgla w martenzytcie na poziomie 0,4% w celu zapewnienia odpowiedniej równowagi między wytrzymałością i wydłużeniem [27, 28].



Rys. 3. Fragment wykresu Fe – C pokazujący górną i dolną temperaturę wyżarzania niezupełnego [29]

Wpływ zawartości poszczególnych składników stopowych na hartowność stali bardzo dobrze zobrazowali De Retana i Doanerys [29] (rys. 4). Przedstawili oni również wzór na współczynnik wzmocnienia w postaci:

$$\text{Współczynnik wzmocnienia} = \frac{\text{Hartowność stali ze składnikami stopowymi}}{\text{Hartowność stali wyjściowej}} \quad (1)$$



Rys. 4. Wpływ dodatków stopowych na hartowność stali [29]

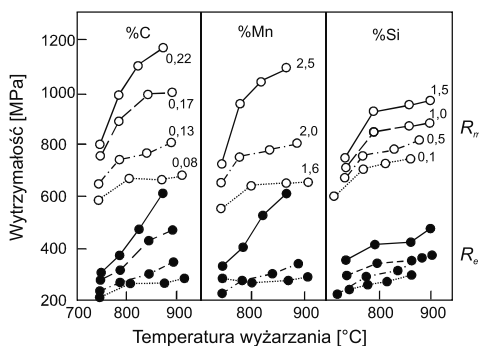
Podstawowe pierwiastki stopowe mające wpływ na polepszenie hartowności to mangan, molibden, chrom, nikiel, krzem i bor. Już niewielkie ich zawartości powodują przesunięcie pola austenitu i opóźnienie przejścia w ferryt i perlit. W ten sposób zostaje odsłonięty obszar przemiany bainitycznej na wykresie CTP<sub>c</sub> i zmniejszona krytyczna prędkość chłodzenia, co umożliwia hartowanie przedmiotów o dużych przekrojach. Dodatkowo nikiel powoduje obniżenie temperatury austenitzowania, gdyż wraz ze wzrostem jego zawartości obniżeniu ulegają temperatury  $A_3$  a także  $A_{c1}$ .

Krzem, chociaż powoduje raczej znikome polepszenie hartowności jest dodawany do stali dwufazowych w celu umacnienia roztworu stałego. Sprzyja on również wzrostowi wydłużenia ferrytu oraz poprzez wzrost aktywności węgla hamuje rozwój wydzielen cementytu w obszarach wzajemnego oddziaływania ferryt/martenzyt.

### 3. Zastosowanie stali typu DP

Zaletą stali dwufazowych jest wysoki poziom wytrzymałości na rozciąganie uzyskany przez odpowiedni dobór składu chemicznego, temperatury hartowania niepełnego oraz kontrolowanej szybkości chłodzenia. Jak ocenił Hudd [8, 26] wytrzymałość na rozciąganie  $R_m = 1000$  MPa może zostać osiągnięta przez uzyskanie w mikrostrukturze bainitu oraz martenzytu. Jak pokazano na rys. 5, temperatura wyżarzania jest parametrem krytycznym decydującym o ilości austenitu i martenzytu w końcowym produkcie [30–32]. W krańcowym przypadku, stale charakteryzujące się całkowitą strukturą martenzytyczną mogą osiągać nawet  $R_m = 1500$  MPa, ale takie materiały wykazują niskie wartości wydłużeń (ok. 4%) [30, 33, 34–40].

Bardzo dobra zdolność do odkształceń plastycznych oraz spawalność, przy zachowaniu wysokiej wytrzymałości, umożliwia wszechstronne zastosowanie stali dwufazowej. Do podstawowych kierunków zastosowań tego typu stali w przemyśle motoryzacyjnym należą: elementy bezpieczeństwa w samochodach, progi, słupki drzwiowe i inne elementy karoserii przenoszące znaczne obciążenia, wzmocnienia zderzaków, prowadnice foteli, a także elementy zawieszenia takie jak: wahacze czy obręcze kół. Rozwój produkcji tego typu stali w ostatnich latach spowodował, że ich zastosowanie na elementy pojazdów można określić jako powszechne [5, 6, 36, 41].



Rys. 5. Wpływ temperatury wyżarzania i dodatków stopowych na wytrzymałość stali na rozciąganie [28]

Możliwość obniżenia masy produkowanych wyrobów jest ważnym aspektem przy produkcji pojazdów i ich elementów nośnych w przemyśle transportowym. Zastosowanie materiałów wysokowytrzymałych o dobrej tłoczności umożliwia zmniejszenie mas własnych tego typu środków transportu, a co za tym idzie redukcje zapotrzebowania na paliwo oraz zwiększenie dopuszczalnych ładowności [8, 9].

Również w innych gałęziach przemysłu tego typu stale znajdują zastosowanie. Przykładem może być wytwarzanie lekkich wyrobów z rur cienkościennych, takich jak: wózki dziecięce, rowery oraz inne elementy wyposażenia wykorzystywanego do uprawianiu sportu.

Innym zastosowaniem mogą być zbiorniki do transportu i przechowywania gazu. Są to najczęściej wyroby wytwarzane metodą tłoczenia blach oraz poddawane procesowi spawania. Dzięki obniżeniu masy takich elementów uzyskujemy wymierne oszczędności w przypadku transportu oraz wygodę użytkowania, np. zbiorników do zastosowań w gospodarstwie domowym [33].

Nowym kierunkiem zastosowania stali o strukturze dwufazowej wydają się być grubościennie konstrukcje, przy projektowaniu których konieczne jest stosowanie materiałów spawanych charakteryzujących się wysokimi własnościami wytrzymałościowymi z jednocześnie relatywnie wysoką plastycznością. Istotnym aspektem decydującym o przydatności tego typu materiałów na elementy o grubościach powyżej 10mm jest możliwość uzyskiwania jednorodnej mikrostruktury na całym przekroju przy zastosowaniu tradycyjnych stali lub o nieznacznie zmodyfikowanym składzie chemicznym. Kolejnym ważnym czynnikiem jest kształtowanie się odporności na pękanie przy większych grubościach oraz zachowanie się materiału w otoczeniu ostrej szczeliny i zdolność hamowania propagacji pęknięcia przez fazę ferrytyczną.

Taka stal znalazła zastosowanie przy budowie części pojazdów transportowych, rolniczych oraz ciężkich maszyn budowlanych. Przykładem mogą być firmy: Zasław [42] i Wielton [43], wytwarzające wszelkiego rodzaju naczepy, przyczepy, zabudowy wywrotkowe i kontenerowe oraz zestawy wielkogabarytowe, jak również urządzenia i maszyny rolnicze, przy budowie których znaczny procent zastosowania znalazły wyroby stalowe firmy SSAB [44] w postaci blach serii DOMEX. Innym producentem wykorzystującym do produkcji swoich wyrobów stal o strukturze dwufazowej z firm SSAB [44] oraz Arcelor Mittal [45] jest firma JCB [46], wytwarzająca wszelkiego rodzaju koparki, ładowarki, wózki widłowe oraz ciężki sprzęt drogowy.

#### 4. Podsumowanie

Na przestrzeni ostatnich lat w przemyśle motoryzacyjnym dokonał się duży postęp w zakresie inżynierii materiałowej. Zauważamy znaczący spadek dążenia producentów do poszukiwań stopów metali lekkich z przeznaczeniem na budowę nadwozi i elementów zawieszenia na rzecz nowoczesnych stali konstrukcyjnych. Oczekuje się dalszego podnoszenia wyśrubowanych już właściwości mechanicznych przy jednoczesnym zachowaniu odpowiedniego poziomu technologicznego. Zmiany wywołane tym postępem w połączeniu z poszukiwaniem nowych rozwiązań konstrukcyjnych w znacznym stopniu wpływają na ochronę środowiska naturalnego poprzez ograniczenie ilości zużytej do produkcji energii i materiału oraz paliwa potrzebnego do jego użytkowania.

## Literatura

- [1] Grabe A.G., *US Patent – 2097878*, 1937.
- [2] Herres S.A., Loring C.H., *Influence of Metallurgical Factors on the Mechanical Properties of Steel*, Trans ASM, vol. 40, 1948, 805-811.
- [3] Williams E.W., Davies L.K., *Report 79*, The Iron and Steel Institute, 1973.
- [4] Tamura I., Tomota Y., Yamoka Y., Kanatani S., Ozawa M., Akao A., *The strength and ductility of two-phase iron alloys*, Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, vol. 59-3, 1973, 454-468.
- [5] Hayami S., Furukawa T., *A family of High-Strength, Cold-Rolled Steels*, Micro Alloying 75, 1975, 78-87.
- [6] Szewczyk A.E., Gurland J., *A Study of the Deformation and Fracture of a Dual-Phase Steel*, Metallurgical Transactions A, vol. 13, 1982, 1821-1826.
- [7] Adamczyk J., *Inżynieria materiałów metalowych, część 1*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004.
- [8] Auto/Steel Partnership Joining Project, *Advanced high strength steel (ahss) weld performance study for auto body structural components*, 2007.
- [9] <http://www.ulsab-avc.org>, 2014.
- [10] *Advanced High Strength Steel (AHSS) Application Guidelines Version 4.1*, wyd. WorldAutoSteel – online, June 2009.
- [11] Senkara J., *Współczesne stale karoseryjne dla przemysłu motoryzacyjnego i wytyczne technologiczne ich zgrzewania*, Przegląd Spawalnictwa 11/2009, 3-7.
- [12] <http://www.worldautosteel.org/>.
- [13] Matsuoka T., Yamamori K., *Metallurgical aspects of cold rolled high strength steel sheets*, Metallurgical Transactions A, vol. 6, 1975, 1613-1622.
- [14] Mould P.R., Skena C.C., *Formable HSLA and Dual Phase Steels*, TMS-AIME, Chicago 1977, 181-204.
- [15] Sakuma Y., Matsumura O., Takechi H., *Mechanical-properties and retained austenite in intercritically heat-treated bainite-transformed steel and their variation with Si and Mn additions*, Metallurgical Transactions A – Physical Metallurgy and Materials Science, vol. 22, 1991, 489-498.
- [16] Ciszewski B., Przetakiewicz W., *Nowoczesne materiały w technice*, Warszawa, 1993.
- [17] Hudd R.C., *Sheet Steel: Low Carbon*, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2008.
- [18] Tavares S.S.M., Pedroza P.D., Teodosio J.R., Gurova T., *Mechanical properties of a quenched and tempered Dual Phase Steel*, Scripta Materialia, vol. 40, 1999, 887-892.
- [19] Malkiewicz T., *Metaloznawstwo stopów żelaza*, PWN, 1976
- [20] Adamczyk J., Grajcar A., *Structure and mechanical properties of DP-type and TRIP-type sheets obtained after the thermomechanical processing*, Journal of Materials Processing Technology, vol. 162, 2005, 267-274.
- [21] Gündüz S., *Effect of chemical composition, martensite volume fraction and tempering on tensile*, Materials Letters, vol. 63, 2009, 2381-2383.
- [22] Leda H., *Strukturalne aspekty własności mechanicznych wybranych materiałów*, Poznań 1998.



- [23] Adamczyk J., Grajcar A., *Obróbka cieplno-mechaniczna blach ze stali konstrukcyjnej mikroskopowej o strukturze ferrytyczno-martensytycznej*, AMME 2002, vol. 11, 15–18.12.2002, 7-12
- [24] Cal M., Ding H., Zhang J., Liz L., Tang Z., *Deformation and fracture characteristics of ferrite/bainite dual-phase steels*, Chinese Journal of Materials Research, vol. 23, 2009, 83-88.
- [25] Movahed P., Kolahgar S., Marashi S.P.H., Pouranvari M., Parvin N., *The effect of intercritical heat treatment temperature on the tensile properties and work hardening behavior of ferrite–martensite dual phase steel sheets*, Materials Science and Engineering, vol. 518, 2008, 1-6.
- [26] Bayram A., Uguz A., Ula M., *Effects of Microstructure and Notches on the Mechanical Properties of Dual-Phase Steels*, Materials Characterization, vol. 43, 1999, 259-269.
- [27] Koo J.Y., Thomas G., *Formable HSLA and dual phase steels*, Scripta Metallurgica, vol. 13, 1979, 1141-1145.
- [28] Nakagawa A.H., Thomas G., *Microstructure-Mechanical Property Relationships of Dual-Phase Steel Wire*, Metallurgical Transactions A, vol. 16, 1982, 831-840.
- [29] Llewellyn D.T., Hillis D.J., *Dual phase steel – Ironmaking and Steelmaking*, 1996, vol. 23, 471-478.
- [30] Lee H.S., Hwang B., Lee S., Lee Ch.G., Kim S.-J., *Effects of Martensite Morphology and Tempering on Dynamic Deformation Behavior of Dual-Phase Steels*, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 35, 2004, 2371-2382.
- [31] Zhao Z., Jin G., Niu F., Tang D., Zhao A., *Microstructure evolution and mechanical properties of 1000 MPa cold rolled dual-phase steel*, Transaction of Nonferrous Metals Society of China, vol. 19, 2009, 563-568.
- [32] Chakraborti P.C., Mitra M.K., *Microstructure and tensile properties of high strength duplex ferrite–martensite (DFM) steels*, Materials Science and Engineering, vol. 466, 2007, 123-133.
- [33] Adamczyk J., Grajcar A., *Własności mechaniczne blach o strukturze dwufazowej ze stali konstrukcyjnej mikroskopowej obrobionej cieplnie i cieplno-mechanicznie*, Inżynieria Materiałowa nr 6, 2003, 810-813.
- [34] Nakagawa A., Koo J.Y., Thomas G., *Effect of Vanadium on Structure-Property Relations of Dual Phase Fe/Mn/Si/0.1C Steels*, Metallurgical Transactions A, vol. 12, 1981, 1965-1972.
- [35] Thomas G., *The physical metallurgy and alloy design of dual phase steels*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 89-100.
- [36] Huha H., Kima S., Songa J., Lim J., *Dynamic tensile characteristics of TRIP-type and DP-type steel sheets for an auto-body*, International Journal of Mechanical Sciences, vol. 50, 2008, 918-931.
- [37] Motoyashiki Y., Bruckner-Foit A., Sugeta A., *Microstructural influence on small fatigue cracks in a ferritic–martensitic steel*, Engineering Fracture Mechanics, vol. 75, 2008, 768-778.
- [38] Kumar A., Singh S.B., Ray K.K., *Influence of bainite/martensite-content on the tensile properties of low carbon dual-phase steels*, Materials Science and Engineering, vol. 474, 2008, 270-282.
- [39] Gündüz S., *Static strain ageing behaviour of dual phase steels*, Materials Science and Engineering, vol. 486, 2008, 63-71.

- 
- [40] Avtar R., Jha B.K., Sagar Dwivedi V., *Effect of transformed ferrite on fracture behavior of a dual-phase steel*, Journal of Materials Science Letters, vol. 5, 1986, 725-727.
- [41] Crawley A.F., Shehata M.T., Pussegoda N., Mitchell C.M., Tyson W.R., *Processing, properties and modeling of experimental batch-annealed dual-phase steels*, Fundamentals of Dual-Phase Steels, AIME, 1981, 181-197.
- [42] [www.zaslaw.pl](http://www.zaslaw.pl), 2014.
- [43] [www.wielton.com.pl](http://www.wielton.com.pl), 2014.
- [44] [www.ssab.com](http://www.ssab.com) – karty katalogowe stali typu Domex, 2013.
- [45] [www.arcelormittal.com](http://www.arcelormittal.com) – karty katalogowe stali typu DI-FORM, 2013.
- [46] [www.jcb.com](http://www.jcb.com), 2014.





RAFAŁ BOGUCKI

## ROZWÓJ STALI KONSTRUKCYJNYCH PRZEZNACZONYCH NA BLACHY GRUBE

---

### DEVELOPMENT OF STRUCTURAL STEEL INTENDED ON HEAVY PLATES

#### Streszczenie

W pracy przedstawiono rozwój stali konstrukcyjnych przeznaczonych na poszycia okrętów, elementy platform wiertniczych i konstrukcji morskich. Omówiono również nowoczesne technologie produkcji tych materiałów oraz sposoby ich przetwarzania, prowadzące do obniżenia kosztów produkcji i negatywnego wpływu na środowisko naturalne. Podstawowym kierunkiem rozwoju tej szczególnej grupy stali jest podwyższanie granicy plastyczności bez utraty zdolności do odkształceń plastycznych. Pozwala to na obniżenie masy konstrukcji morskich przy jednoczesnym zachowaniu wszystkich wskaźników bezpieczeństwa, co w konsekwencji przekłada się na duże oszczędności materiałowe, jak również samą trwałość i bezpieczeństwo konstrukcji. Produkcja jakościowych wysoko wytrzymałościowych stali prowadzona jest dzisiaj nowoczesnymi ekologicznymi technologiami pozwalającymi ograniczyć szkodliwą emisję zanieczyszczeń do atmosfery przy jednoczesnym wykorzystywaniu materiałów wtórnych jakim jest złom stalowy.

*Słowa kluczowe: stale konstrukcyjne, obróbka cieplna, rozwój, własności mechaniczne*

#### Abstract

Development of structural steel applied for shell ships, elements of drilling platforms and marine structures are presented in this paper. Modern technologies of production of these materials and methods of treatment, leading to lower production costs and negative impact on the environment are also discussed. Increasing the yield strength without loss of formability is the main direction of development of the steel group. This allows weight reduction marine structures all the while maintaining the safety indicators, which in turn translates into material savings as well as the durability and safety of the structure. Production of high strength steel with high quality is carried currently thanks to the modern ecological technologies allows to reduce harmful emissions to the atmosphere and the use of recycled materials which is steel scrap.

*Keywords: structural steels, heat treatment, development, mechanical properties*

## 1. Wprowadzenie

Masowe wykorzystanie stali jako materiału konstrukcyjnego rozpoczęło się w drugiej połowie XIX wieku wraz z opracowaniem technik jej wytopienia pozwalających na uzyskanie stali stosunkowo tanim kosztem. Przełomem w produkcji stali było opracowanie i opatentowanie w roku 1856 przez Henryka Bessemera procesu wytopienia stali w konwerterze tlenowym [1, 2]. Był to impuls do rozwoju kolejnych metod produkcyjnych, Martin i Karol Siemens rozwinęli proces martenowski, następnie Wiliam Siemens opracował elektryczny piec łukowy, co zwiększyło możliwości produkcyjne stali konstrukcyjnych [2–4]. Dzisiaj stale produkuje się w zasadowych konwerterach tlenowych lub w przypadku kształtowników ze stali konstrukcyjnej w piecach łukowych z ciągłym odlewaniem stali. Produkcja blach uległa zmianie z systemu konwertorowego BOF (*Basic Oxygen Furnaces*) na przetapianie w piecach łukowych EAF (*Electric Arc Furnace*) z ciągłym odlewaniem. Pozwala to uzyskiwać wyroby prawie bezodpadowe, a sam proces charakteryzuje się dużą wydajnością i małą energochłonnością, co sprzyja ochronie środowiska [5, 6].

Zastosowanie procesu spawania w produkcji okrętów podczas II wojny światowej ujawniło problemy występujące podczas łączenia tradycyjnych stali ferrytyczno-perlitycznych. Spowodowało to dynamiczny rozwój nowych gatunków stali przeznaczonych na konstrukcje spawane. Stale te musiały charakteryzować się zarówno wysokimi właściwościami mechanicznymi jak i technologicznymi. Spawanie jest podstawową techniką łączenia wszelkiego rodzaju konstrukcji począwszy od drobnych elementów stosowanych w motoryzacji poprzez wielkogabarytowe konstrukcje takie jak: kadłuby statków, konstrukcje stalowe budynków itp. Z tego względu przy doborze materiału na konstrukcje oprócz parametrów wytrzymałościowych należy uwzględniać parametry technologiczne. Zastosowanie materiału teoretycznie droższego może być bardziej ekonomicznie opłacalne po uwzględnieniu kosztów procesów spawania takich jak: podgrzewanie wstępne, konieczność stosowania specjalnych elektrod lub technik spawania, które należy stosować przy materiałach charakteryzujących się skłonnością do występowania tzw. pęknięć zimnych w spoinie i strefie wpływu ciepła (SWC).

Wysoka jakość połączeń spawanych połączona z wysoką wytrzymałością była możliwa do uzyskania jedynie przez odpowiednią inżynierię składu chemicznego oraz zastosowanie nowoczesnych technik wytwarzania i przetwarzania stali.

## 2. Rozwój stali konstrukcyjnych

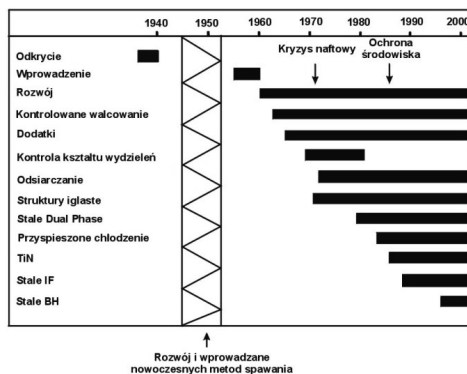
Rozwój wysoko wytrzymałych gorąco walcowanych stali pod koniec XIX wieku opierał się na podnoszeniu wytrzymałości przez zwiększanie zawartości węgla w strukturze ferrytyczno-perlitycznej. Ze względu na specyfikę zastosowań tych materiałów oraz niski stan wiedzy na temat mechanizmów kształtujących ich właściwości i brak możliwości technologicznych sprawiły, że nie przywiązywano uwagi do takich parametrów, jak: spawalność, odkształcalność czy odporność na pękanie [7]. Przykładem mogą być znormalizowane w USA stale przeznaczone na elementy do budowy mostów ASTM A7 i budynków ASTM A9, które charakteryzowały się granicą plastyczności na poziomie 220–240 N/mm<sup>2</sup>. Stale te zostały zastosowane do budowy pierwszego stalowego mostu Eads w St. Louis w latach 1867–1874. Późniejsze prace konserwacyjne z wykorzystaniem techniki spawania ujawniły bardzo niską jakość tych stali. Problemem okazała się zbyt duża zawartość węgla, który jak wiadomo silnie obniża spawal-

ność stali [4, 8–10]. Aż do II wojny światowej wytrzymałość stali konstrukcyjnych podnoszono zwiększając zawartość perlitu przez dodatek węgla w ilości do 0,3% [10]. W Anglii według założeń z 1934 roku podstawową stalą konstrukcyjną była stal o zawartości węgla 0,27% i manganu 1,5% charakteryzująca się granicą plastyczności na poziomie 350 N/mm<sup>2</sup> w blachach o grubości 30 mm, które określano nazwą High Tensile Strength HTS [7, 11].

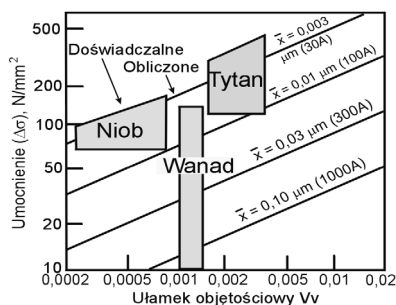
Idea zastąpienia nitowania elementów konstrukcyjnych procesem spawania gazowego lub elektrycznego pojawiła się już pod koniec XIX wieku w związku z możliwością znacznego obniżenia kosztów produkcji [1]. Jedną z przyczyn awarii niejednokrotnie prowadzących do katastrof. Zastosowanie technik spawania na szeroką skalę podczas II wojny światowej szczególnie w konstrukcjach morskich doprowadziła do wielu awarii statków transportowych typu *Victory* i *Liberty*. W przypadku tych ostatnich w latach 1943–1946 duża ich ilość zatонуła w skutek kruchej pęknięcia kadłubów [12]. Z powodu znacznych strat podjęto próby wyjaśnienia przyczyn awarii. Przeprowadzone badania wykazały, że podstawową przyczyną dekohezji była niska jakość metalurgiczna stali, spowodowana wysokim stężeniem takich pierwiastków jak: fosfor, siarka i azot oraz dużym udziałem wydłużonych siarczków MnS tworzeniem się w spoinie i strefie wpływu ciepła SWC gruboziarnistych struktur iglastych silnie zwiększających kruchość i podwyższających temperaturę przejścia plastyczno-kruchej  $T_{pk}$  [1, 11–14]. Pierwsze próby rozwoju stali spawalnych (HSLA – *High Strength Low Alloy*) rozpoczęto już w latach 40. ubiegłego wieku (rys. 1) [1]. Procesy metalurgiczne dostępne w tamtych czasach, oraz problemy z uzyskaniem wystarczającej wytrzymałości przy ograniczeniu zawartości węgla były powodem niewielkiego zainteresowania tego typu stalami.

Podstawowym mechanizmem umacniającym w początkowym okresie wytwarzania ferrytyczno-perlitycznych stali konstrukcyjnych było umocnienie roztworu stałego [15]. Jednak wzrost granicy plastyczności przy tym mechanizmie jest stosunkowo niewielki i uzależniony od ilości i rodzaju zastosowanego dodatku stopowego [7, 15, 16].

W latach 50. ubiegłego wieku, dwóch badaczy E.O. Hall i N.J. Patch przedstawili w swoich pracach [17–19] korzystny wpływ rozdrobnienia ziarna na wytrzymałość i ciągliwość stali. Zastosowanie w stalach HSLA dodatków w postaci aluminium i azotu w połączeniu z normalizowaniem pozwoliło na uzyskanie drobnoziarnistej mikrostruktury stali charakteryzującej się wytrzymałością na poziomie 300 N/mm<sup>2</sup> dobrą spawalnością oraz niską temperaturą przejścia plastyczno-kruchej  $T_{pk}$  [7, 15].



Rys. 1. Rozwój stali z grupy HSLA [1]



Rys. 2. Wpływ mikrodotadków na przyrost granicy plastyczności [20]

Dalszy wzrost wytrzymałości przy zachowaniu na wysokim poziomie własności plastycznych uzyskano stosując mikrodotadki w postaci niobu, wanadu i tytanu. Pierwiastki te dodane w ilości nie większej niż 0,1% tworzą w austenicie oraz w ferrytycie węgliki i węglikoazotki o dużym stopniu dyspersji powodując zgodnie z teorią Asby'ego-Orowana przyrost granicy plastyczności [21, 22]. Najkorzystniejszy okazał się dodatek niobu, który przy niewielkiej ilości powoduje znaczny przyrost granicy plastyczności rys. 2 [20, 22–25]. Zastosowanie mikrodotadków w połączeniu z obróbką cieplno-plastyczną (OCP) pozwala na znaczne rozdrobnienie mikrostruktury, co zgodnie z teorią Halla-Patcha [17–19] prowadzi do wzrostu granicy plastyczności oraz poprawy odporności na pękanie w obniżonych temperaturach.

Obecnie procesy OCP stanowią podstawę w kształtowaniu wysokich właściwości mechanicznych spawalnych stali konstrukcyjnych. Zastosowanie procesu regulowanego walcowania podczas produkcji stali zawierającej mikrodotadki pozwoliło na znaczne rozdrobnienie mikrostruktury i w połączeniu z umocnieniem wydzieleniowym od węglików i węglikoazotków uzyskano w stalach ferrytyczno-perlitycznych granicę plastyczności na poziomie 550 N/mm<sup>2</sup> z jednoczesnym  $T_{pk}$  około  $-70^\circ\text{C}$  [26, 27]. Dalsze podnoszenie granicy plastyczności w stalach ferrytyczno-perlitycznych było utrudnione i ekonomicznie nieopłacalne z tego względu zaczęto coraz więcej uwagi przywiązywać do przemian fazowych podczas chłodzenia austenitu ze szczególnym uwzględnieniem możliwości uzyskiwania struktury bainitycznej i niskowęglowego martenzytu listwowego. Rozwój nowoczesnych stali przeznaczonych na elementy konstrukcji morskich jest bezpośrednio powiązany z rozwojem technologii obróbki cieplno-plastycznej.

### 3. Stale na poszycia okrętów

Specyficzną grupą materiałów są stale przeznaczone na spawalne blachy grube wykorzystywane w konstrukcjach morskich [16, 47, 48]. Stale konstrukcyjne przeznaczone do budowy okrętów marynarki wojennej, takich jak: lotniskowce, niszczyciele czy okręty podwodne muszą spełniać rygorystyczne wymagania. Podczas projektowania uwzględnia się siły wewnętrzne i zewnętrzne działające na kadłub okrętu. Należy uwzględnić takie czynniki, jak: siła fali, stan morza, uderzenia dziobem o fale, wibracje, różnice cieplne, ładunek, wyporność, obciążenia spowodowane lądowaniem i startem samolotów, obciążenia występujące przy nagłych zanurzeniach i wynurzeniach okrętów podwodnych, oraz skutki zmęczenia materiału, pękania korozyjnego itp. [49–51]. Konstrukcje morskie przeznaczone do funkcjonowania w obszarach arktycznych są narażone na działanie bardzo niskich temperatur, co powoduje konieczność stosowania materiałów o niskiej  $T_{pk}$  [52].

Przez kilka dekad podstawowym materiałem na wysoko wytrzymałe konstrukcje morskie były ferrytyczno-perlityczne stale z grupy HTS (*High Tensile Steels*) oparte na węglu i manganie. Z powodu niskiej spawalności oraz niskiej granicy plastyczności stali HTS nieprzekraczającej 350 N/mm<sup>2</sup> (52 ksi), rozpoczęto po II wojnie światowej prace nad rozwojem nowej generacji stali, przeznaczonej na silnie obciążone konstrukcje morskie. Efektem tych prac było opracowanie stali o minimalnej granicy plastyczności 550 N/mm<sup>2</sup> (80 ksi) oznaczonej symbolem HY-80. Była to pierwsza stal, która uzyskiwała wyższe właściwości wytrzymałościowe od stali HTS z zachowaniem wysokiej ciągliwości [53]. Kompozycja składu chemicznego stali HY-80 była oparta na składzie stali opracowanej w roku 1894 przez zakłady Kruppa [52], którą zmodyfikowano przez podwyższenie zawartości niklu i chromu. W tabeli 1 przedstawiono porównanie składu chemicznego stali HTS oraz podstawowych stali stosowanych obecnie na poszycia okrętów. Podstawą kształtowania właściwości stali HY-80 było hartowanie i odpuszczanie, co gwarantowało uzyskanie wytrzymałości i ciągliwości na wymaganym poziomie [53].

Tabela 1

Składy chemiczne wybranych stali konstrukcyjnych (podano zawartości maksymalne)

Materiał	Re <sub>min</sub> [N/mm <sup>2</sup> ]	Skład chemiczny w [% wg]										
		C	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	Ti	V
HTS <sup>1</sup>	350	0,18	1,6	0,04	0,04	0,25	0,40	0,08	0,35	0,05	–	0,10
HY-80 <sup>2</sup>	550	0,2	0,4	0,025	0,025	1,8	3,25	0,60	0,26	–	–	0,03
HY-100 <sup>2</sup>	690	0,2	0,4	0,025	0,025	1,8	3,5	0,60	0,25	–	0,02	0,03
HY-130 <sup>2</sup>	890	0,12	0,9	0,01	0,01	0,7	5,25	0,65	0,25	–	0,02	0,1
HSLA-80 <sup>3</sup>	550	0,07	0,7	0,025	0,01	0,9	1,0	0,25	1,3	0,06	0,015	–
HSLA-100 <sup>4</sup>	690	0,06	1,05	0,015	0,006	0,75	3,65	0,65	1,75	0,06	–	–

<sup>1</sup> – [53], <sup>2</sup> – norma wojskowa MIL-S-16216/1987, <sup>3</sup> – norma wojskowa MIL-S-24645/1990, <sup>4</sup> – norma wojskowa MIL-S-24645A/1991

Wytrzymałość tej stali jest uzależniona od zawartości węgla, która nie powinna przekraczać 0,2%. Dodatek manganu ma na celu modyfikowanie siarczków, a wprowadzenie molibdenu zmniejszenie wrażliwości stali na kruchość odpuszczania. Podwyższone zawartość niklu, molibdenu i chromu zwiększają hartowność i zapewniają po ulepszeniu cieplnym strukturę martenzytu odpuszczonego w blachach o znacznych grubościach [54]. Po raz pierwszy stal HY-80 zastosowano w latach 1951–1952 na poszycie kadłubów okrętów USS Albacore i USS Forrestal. Jednak już w roku 1958 wystąpiły problemy związane z pojawianiem się pęknięć w strefie spoiny [55]. Przeprowadzone badania ujawniły problemy ze spawalnością tej stali, wynikające z wysokiej zawartości węgla i dodatków stopowych zwiększających hartowność i wartość równoważnika węgla C<sub>e</sub> [11]. Kolejnym problemem była wysoka podatność na kruche pęknięcie spowodowana wrażliwością struktury podczas spawania na pęknięcie wodorowe w SWC [11]. W celu poprawy spawalności i wyeliminowania problemów z rozprzestrzenianiem się wodoru w spoinie i SWC, proces spawania był podda-

wany ścisłej kontroli, polegającej na stosowaniu specjalnych elektrod, podgrzewaniu wstępnym, oraz sterowaniu temperaturą warstw pośrednich, co wymagało wysokich kwalifikacji i umiejętności operatora podnosząc w ten sposób znacznie koszty wytwarzanych konstrukcji [11, 53–55]. Stale z gatunku HY-100 i HY-130 rozwinięte na bazie stali HY-80 stanowią nadal dominującą grupę materiałów wykorzystywaną w budowie konstrukcji morskich. Modyfikacja ich składu chemicznego oparta była przede wszystkim na ograniczaniu koncentracji węgla w celu polepszenia spawalności. Poprawa ciągliwości i odporności na pękanie została osiągnięta poprzez modyfikację i ograniczenie zawartości pierwiastków szkodliwych oraz podwyższenie stężenia niklu.

Kryzys naftowy w latach 70. ubiegłego wieku doprowadził do wzrostu zapotrzebowania na wysoko wytrzymałe stale spawalne z przeznaczeniem na konstrukcje morskie pracujące w obniżonych temperaturach [53, 56, 57]. Konieczność opracowania nowych gatunków stali mogących sprostać rosnącym wymaganiom spowodowała dynamiczny rozwój przemysłu stalowniczego. W roku 1981 *Naval Sea Systems Command* (NAVSEA) zainicjował program badawczy mający na celu opracowanie wysoko wytrzymałych niskostopowych stali [53]. Podstawowym założeniem programu było opracowanie materiałów charakteryzujących się wysoką wytrzymałością i ciągliwością oraz dobrą spawalnością, przeznaczonych do budowy okrętów i konstrukcji morskich w postaci blach grubych. Program uwzględniał wprowadzenie i rozpowszechnienie technologii regulowanej obróbki cieplno-plastycznej, poprawę jakości metalurgicznej oraz wykorzystanie produktów przemiany austenitu, podczas przyspieszonego chłodzenia [58, 59]. Prace te zaowocowały powstaniem nowych gatunków stali sklasyfikowanych w literaturze anglojęzycznej w dwóch grupach: ULCB [4, 5] i HSLA+Cu [58–66].

Stale ULCB należą do nowej generacji materiałów, w których ścisłej kontroli podlega skład chemiczny, wymagana jest wysoka czystość metalurgiczna oraz poddawane są one niskotemperaturowej obróbce cieplno-plastycznej. Pomimo niskiej zawartości węgla 0,02–0,06% w stalach tych uzyskuje się granicę plastyczności na poziomie 600–890 N/mm<sup>2</sup> oraz wysoką odporność na pękanie zarówno w temperaturach otoczenia jak i w temperaturach obniżonych. Dodatek takich pierwiastków jak molibden, chrom i bor zwiększa hartowność tych stali i umacnia roztwór stały. Wskutek zwiększenia stabilności temperaturowej przechłodzonego austenitu [7] uzyskuje się bezpośrednio po obróbce cieplno-plastycznej strukturę ferrytyczno-bainityczną, bądź bainityczną, nawet w trakcie chłodzenia na powietrzu. Wpływ na wytrzymałość tych stali ma temperatura przemiany bainitycznej, natomiast ciągliwość zależy od stopnia rozdrobnienia ziarna i czystości metalurgicznej [64–66].

Stale HSLA+Cu należące do drugiej grupy, również charakteryzują się bardzo niską zawartością węgla nieprzekraczającą 0,08%, granicą plastyczności w przedziale 552–890 N/mm<sup>2</sup> i temperaturą  $T_{pk}$  na poziomie około –100°C [53]. Spadek umocnienia związany z ograniczeniem zawartości węgla jest rekompensowany dodatkiem miedzi w ilości 1–1,7%, który w wyniku obróbki cieplnej polegającej na hartowaniu i odpuszczaniu wydziela się w postaci cząstek fazy  $\epsilon_{Cu}$  powodując wzrost wytrzymałości [16, 47, 61–63, 65, 67–69]. Zasadniczym celem programu zainicjowanego przez NAVSEA było zmniejszenie kosztów budowy okrętów przez poprawę procesów spawalniczych, polepszenie jakości metalurgicznej, wytrzymałości i ciągliwości stali przeznaczonych na kadłuby statków. Jako pierwszą opracowano stal o oznaczeniu HSLA 80, która według normy ASTM A710, a później amerykańskiej normy wojskowej MIL-S24645 [70], charakteryzowała się granicą plastyczności od 552 N/mm<sup>2</sup> (80 ksi) do 690 N/mm<sup>2</sup> (100 ksi) i minimalną pracą łamania w temperaturze –84°C



( $-120^{\circ}\text{F}$ ) równą 81J [71]. Stal HSLA 80 opracowana została na bazie stali *Nicuage* o składzie chemicznym 0,06% C, 1% Ni, 0,5% Mn, 1,1% Cu, 0,02% Nb [72, 73] i po pomyślnych testach i certyfikacji w lutym 1984 roku dostarczono pierwszą partię blach, które wykorzystano do budowy *USS Ticonderoga* [53].

Kolejnym etapem w rozwoju tych stali było podniesienie wytrzymałości przy zachowaniu ciągliwości na niezmiennym poziomie. Badania nad modyfikacją składu chemicznego stali HSLA 80 prowadzono w 37 ośrodkach badawczych [74]. Efektem tych prac była stal o oznaczeniu HSLA 100, która w roku 1990 została znormalizowana [70] i dopuszczona do zastosowań w budowie okrętów. W stalach tych podwyższono zawartość niklu i miedzi, poprawiając jednocześnie jakość metalurgiczną przez obniżenie zawartości siarki i fosforu [16]. Zgodnie z normą wojskową [70] stale te powinny osiągać granicę plastyczności w zakresie od 690 N/mm<sup>2</sup> (100 ksi) do 890 N/mm<sup>2</sup> (130 ksi) i energię łamania na poziomie 81 J w temperaturze  $-84^{\circ}\text{C}$ . W chwili obecnej jest to podstawowa stal konstrukcyjna stosowana na poszycia i odpowiedzialne elementy konstrukcyjne okrętów podwodnych, niszczycieli, lotniskowców, jak również platform wiertniczych pracujących w warunkach obniżonej temperatury.

Znaczna liczba prac badawczych skupia się na charakteryzowaniu właściwości mechanicznych w funkcji obróbki cieplnej [75–82] lub zmiany parametrów procesu cieplno-mechanicznego [83–89]. Prace te jednoznacznie wskazują, iż przekroczenie granicy plastyczności powyżej 890 N/mm<sup>2</sup> jest możliwe jedynie kosztem znacznego spadku ciągliwości. Dlatego wydaje się, że dalszy rozwój tej grupy stali musi się opierać na modyfikacji ich składu chemicznego. Wyniki badań przedstawione w pracach [16, 47] wskazują, iż podwyższenie zawartości miedzi do około 2% wpływa korzystnie na wzrost poziomu granicy plastyczności. Należy jednak zaznaczyć, że w przypadku pracy [47] poziom granicy plastyczności powyżej 890 N/mm<sup>2</sup> przy zachowaniu warunku minimalnej pracy łamania 81 J w temperaturze  $-84^{\circ}\text{C}$  uzyskano jedynie w blachach o grubości 19 mm natomiast w przypadku blachy o grubości 51 mm wartości tych parametrów nie zostały spełnione. W celu poprawy poziomu wytrzymałości i ciągliwości oprócz podwyższenia zawartości miedzi należy równocześnie podwyższyć zawartość niklu, co sugerują badania [16, 85, 90]. Powyższe parametry właściwości mechanicznych udało się osiągnąć w pracy [91], podwyższając koncentrację miedzi do poziomu 2,11% i niklu do 5,80% i ograniczając zawartości węgla do 0,03%. Zastosowanie konwencjonalnej obróbki cieplno-plastycznej (KOCP) w połączeniu z następnym hartowaniem i odpuszczaniem pozwoliło określić zakres temperatur odpuszczania, dla których uzyskano granicę plastyczności powyżej 900 N/mm<sup>2</sup> przy jednoczesnym spełnieniu kryterium pracy łamania na poziomie 81J w temperaturze  $-84^{\circ}\text{C}$ .

#### 4. Podsumowanie stanu zagadnienia

Rozwój nowoczesnych niskowęglowych stali konstrukcyjnych, charakteryzujących się wysoką wytrzymałością i odpornością na pękanie, przeznaczonych na blachy grube opiera się na kilku podstawowych założeniach:

1. Odpowiednim doborze składu chemicznego.
2. Zapewnieniu wysokiej jakości metalurgicznej.
3. Rozdrobnieniu mikrostruktury.
4. Zastosowaniu odpowiednich parametrów obróbki cieplnej.



Podstawowym problemem w projektowaniu nowoczesnych stali jest takie dobranie składu chemicznego, aby materiał w następstwie kolejnych procesów technologicznych spełniał postawione przed nim założenia. Stale przeznaczone na odpowiedzialne konstrukcje pracujące w ekstremalnych warunkach powinny charakteryzować się wytrzymałością na odpowiednio wysokim poziomie, wysoką odpornością na pękanie, zwłaszcza w obniżonej temperaturze, oraz dobrą spawalnością umożliwiającą utrzymanie złączy o właściwościach zbliżonych do materiału rodzimego. Główną tendencją w rozwoju tej grupy stali jest ograniczenie zawartości węgla, gdyż jest to pierwiastek silnie pogarszający jakość uzyskiwanych połączeń spawanych. Spadek wytrzymałości związany z obniżeniem zawartości węgla powoduje konieczność zastosowania innych mechanizmów podnoszących wytrzymałość. Dodatki stopowe, w postaci niklu, chromu, molibdenu i manganu, mają za zadanie zwiększyć w stali hartowność, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie struktury bainitycznej przy niewielkich szybkościach chłodzenia w blachach o znacznych grubościach. Dodatkowo zwiększają temperaturowy zakres stabilności przechłodzonego austenitu opóźniają przemianę ferrytyczną i perlityczną. Przełomem w produkcji blach o wysokiej wytrzymałości było zastosowanie mikrododatków niobu, wanadu i tytanu. Pierwiastki te tworząc węgliki i węglikoazotki odgrywają ważną rolę w procesie regulowanej OCP, hamując rozrost ziarna austenitu oraz podwyższając temperaturę rekrytalizacji austenitu zwiększając w ten sposób zakres bezpiecznego walcowania w procesie KOCP. Odpowiedni dobór parametrów obróbki cieplno-mechanicznej oraz zastosowanie mikrododatków pozwala sterować wielkością ziarna i uzyskiwać finalnie drobnoziarnistą mikrostrukturę. W efekcie zgodnie z zależnością Halla-Patcha uzyskuje się stal o wysokiej wytrzymałości i ciągliwości. Oprócz wielkości ziarna na ciągliwość w obniżonych temperaturach silnie wpływa jakość metalurgiczna stali. Negatywny wpływ siarki i fosforu na ciągliwość stali jest dobrze znana. Dlatego w celu zapewnienia wysokiej ciągliwości szczególnie w obniżonych temperaturach konieczne jest ograniczenie zawartości tych pierwiastków. Początkowo zmniejszanie niekorzystnego wpływu wtrąceń niemetalicznych opierało się na modyfikacji ich kształtu metalami ziem rzadkich, przez co kształt wtrąceń po procesie OCP pozostawał sferoidalny. Obecnie istnieje tendencja do ograniczenia zawartości siarki oraz tlenu w procesie wytapiania stali oraz podczas obróbki pozapiecowej w połączeniu z modyfikacją kształtu i odlewaniem próżniowym. Wysoka jakość metalurgiczna oraz rozdrobnienie mikrostruktury w stalach konstrukcyjnych są podstawowymi metodami kształtowania wysokiej odporności na pękanie tej grupy stali.

Spadek właściwości wytrzymałościowych spowodowany ograniczeniem zawartości węgla może zostać zrekompensowany dzięki rozdrobnieniu mikrostruktury w połączeniu z przemianą bainityczną, jak to ma miejsce w stalach ULCB lub przez zastosowanie dodatkowego zabiegu cieplnego, jak w przypadku stali HSLA z dodatkiem Cu. Mechanizmy wykorzystane do kształtowania wysokiej wytrzymałości w niskowęglowych stalach bainitycznych typu ULCB umożliwiają otrzymanie wysokich właściwości bezpośrednio po procesie OCP. W przypadku stali z dodatkiem Cu zastosowanie dodatkowo obróbki cieplnej po procesie OCP pozwala uzyskać wyższą ciągliwość przy tym samym poziomie wytrzymałości w porównaniu do stali ULCB.

Pomimo wyższych kosztów wytwarzania wysokowytrzymałych stali jakościowych typu HSLA-100 czy ULCB ich stosowanie w przemyśle stoczniowym wydaje się być jak najbardziej uzasadnione. Oprócz zastosowań militarnych znalazły one zastosowanie w budowie platform wiertniczych, jak również tankowców. Szczególnie od tych ostatnich wymaga się

zapewnienia maksymalnego bezpieczeństwa w trakcie transportu produktów ropopochodnych, gdyż ich katastrofy bardzo często prowadzą do nieodwracalnej degradacji środowiska naturalnego.

## Literatura

- [1] Adamczyk J., *Development of the microalloyed constructional steels*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 14, 1–2, 9-20.
- [2] McGannon H.E., *The making, shaping and treating of steel*, 10th ed. Pitsburg (PA), Association of Iron and Steel Engineers (AISE), 1985.
- [3] Fruehan E.J., *The making, shaping and treating of steel: steelmaking and refining volume*, 11<sup>th</sup> ed. Pittsburg (PA), The AISE Steel Foundation 1998.
- [4] Dowling P.J., Harding J.E., Bjorhovde R., *Constructional steel design – an international guide*, Applied Science, 1992, 1-16.
- [5] Bjorhovde R., *Development and use of high performance steel*, Journal of Constructional Steel Research 60, 2004, 393-400.
- [6] von Scheele J., *Short-term opportunities for decreasing CO<sub>2</sub> emissions from the steel industry*, LindenAG, Gas Division SE-18181 Lidingo, Sweden 2004.
- [7] Pickering F.B., *High-strength steels – A decade of progress*, Proceedings of an International Symposium on High Strength Low Alloy Steels – Microalloying '75, October 1–3, Washington DC USA, 1975, 9-31.
- [8] American Society of Steel Construction (AISC), *Rehabilitation and retrofit of steel structures*, AISC design guide 15, an update of iron and steel beams: 1873-1952. Chicago (IL): American Institute of Steel Construction (AISC), 2002.
- [9] Dowling P.J., Harding J.E., Bjorhovde R., *Constructional steel design – an international guide*, Applied Science, London 1992, 17-32.
- [10] Irvine K.J., *Strong, Tough Structural Steels*, The Iron and Steel Institute, 104, 1967, 1.
- [11] Mujahid M., Lis A.K., Garcia C.I., DeArdo A.J., *Structure – properties studies of Cu-containing HSLA 100 steel*, Processing, Microstructure and Properties of Microalloyed and Other Modern High Strength Low Alloy Steels, Pittsburgh, PA, June 3–6, PA, Pittsburgh 1991, 345-357.
- [12] Sumptem L.D.G., Kent J.S., *Prediction of ship brittle fracture casualty rates by a probabilistic method*, Marine Structures 17, 2004, 575-589.
- [13] Maciejny A., *Kruchość metali*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1973.
- [14] Butnicki S., *Spawalność i kruchość stali*, WNT, Warszawa 1991.
- [15] Blicharski M., *Inżynieria materiałowa stal*, WNT, Warszawa 2004.
- [16] Lis A.K., *Podstawy kształtowania wysokiej odporności na pękanie ultra nisko węglowych stali bainitycznych*, monografia 53, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1998.
- [17] Hall E.O., *The deformation and ageing of mild steel*, III discussion of results, Proceedings, Physics Society, series B, 64, 1951, 747.
- [18] Petch N.J., *The cleavage strength of polycrystals*, Journal of Iron and Steel Institute, 174, 1953, 25.
- [19] Petch N.J., Proceedings, Swampscott Conference, MIT Press, 1955, 54.

- [20] Gladman T., Dulieu D., McIvor I.D., *Structure-property relationship in high-strength microalloyed steels*, Proceedings of an International Symposium on High Strength Low Alloy Steels – Microalloying '75, Washington DC USA, October 1–3, 1975, 32-54.
- [21] Ghosh S.K., Haldar A., Chattopadhyay P.P., *Effect of pre-strain on the ageing behavior of directly quenched copper containing micro-alloyed steel*, Mat. Char. 59, 2008, 1227-1233.
- [22] Ansell G.S., *Oxide dispersion strengthening*, AIME Conference, New York 1966, 61.
- [23] Geate Lakes Steel Corporation: Mechanical Engineering, vol. 81, 1956, 53.
- [24] Leslie W.C., *The relationship between structure and mechanical properties of metals*, NPL Conference Proceedings, 1963, 334.
- [25] Morrison W.B., Woodhead J.H., Journal of Iron and Steel Institute, 21, 1963, 43.
- [26] Phillips R., Chapman J.A., Journal of Iron and Steel Institute, 24, 1966, 615.
- [27] Bartholot H.D., Engell H.K., *Stahl and Eisen*, 91, 1971, 204.
- [28] Jeffries Z., *Effect of temperature, deformation and grain size on the mechanical properties of metals*, PhD thesis – Part 2, Harvard University, Part 1, Journal Institute of Metals 1918, no. 2, May 1, 1918.
- [29] Yurioka N., *TMCP steels and their welding*, Welding in the World, 35, 6, 1995, 375-390.
- [30] DeArdo A.J., *Proc. Int. Symp. On Accelerated Cooling of Rolled Steel*, CIM, Winnipeg, Canada 1988.
- [31] Cryderman R.L., et al., *Controlled-Cooled Structural Steels Modified with Columbium, Molybdenum and Boron*, Transactions of American Society for Metals, 62, 3, 1969, 561-574.
- [32] Marrow J., *Industrial Alloys (Ferrous Alloys)*, Manchester Materials Science Centre.
- [33] Cuddy L.J., *The effect of microalloy concentration on the recrystallization of austenite during hot deformation*, Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite, TMS of ASME, Warrendale, PA, USA 1982, 129-140.
- [34] Pickering F.B., Gladman I., *Metallurgical developments in carbon steels*, Iron & Steel Inst. Spec. Rcp., No. 81, London 1963, 10.
- [35] Economopoulos M., *Bainitic microstructures in low carbon alloy steels and their mechanical properties*, Sym. on Transformation and Hardenability in Steels, Climax Molybdenum Company, Michigan, Ann Arbor 1967, 179-191.
- [36] Ierazawa T., Higashiyama H., Sekine S., *Low-carbon bainite steel with high strength and toughness*, Kyoto Conf. Toward Improved Ductility and Toughness, Tokyo 1972, 101-118.
- [37] DeArdo J., *Modern thermomechanical processing of microalloyed steels: A physical metallurgy perspective*, Proceedings of Microalloying'95, Pittsburgh, PA, USA, June 11–14 1995.
- [38] Kozasu I., *Hot rolling as high – temperature thermo – mechanical process*, Proceedings of an International Symposium on High Strength Low Alloy Steels – Microalloying '75, Washington DC USA, October 1–3, 1975, 120-136.
- [39] DeArdo A.J., Ratz G.A., Wray P.J., *The effect of microalloy concentration on the recrystallization of austenite during hot deformation*, Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite Pittsburgh, August 17–19, 1981.
- [40] Marder A.R., Goldstein J.I., *Formation of ferrite from controlled rolled austenite*, Phase Transformations in Ferrous Alloys, Philadelphia, October 4–6, 1983.

- [41] Ghosh A., Das S., Chatterjee S., Rao P.R., *Effect of cooling rate on structure and properties of an ultra-low carbon HSLA-100 grade steel*, Materials Characterization vol. 56, 2006, 59-65.
- [42] Hwang G.C., Lee S., Yoo J.Y., Choo W.Y., *Effect of direct quenching on microstructure and mechanical properties of copper-bearing high-strength alloy steel*, Material Science and Engineering, A252, 1998, 256-268.
- [43] Mihelich J.L., Cryderman R.L., *Petroleum mechanical engineering and pressure vessels and piping*, American Society of Mechanical Engineers Conference, New Orleans, September 1972.
- [44] Melloy G.E., Dennison J.D.: Proceedings, *3<sup>rd</sup> International Conference on the strength of metals and alloys*, The Iron and Steel Institute and the Institute of Metals, Cambridge, 1, 1973, 60.
- [45] Pinguang X., *Microstructure control and wear resistance of grain boundary allotriomorphic ferrite/granular bainite duplex steel*, Materials Science and Engineering, A 385, 2004, 65-73.
- [46] Woodhead J.H., Webster D., J.I.S.I., vol. 207, 1969, p. 51.
- [47] Mikalac S.J., Vassilaros M.G., *Strength and toughness response to aging in a high copper HSLA-100 steel*, Proceeding of the International Conference on Processing, Microstructure and Properties of Microalloyed and Modern High Strength Low Alloy Steels, Pittsburgh, Pa, USA, June 3-6 1991, 331-343.
- [48] Bugłacki H., *Analiza właściwości mechanicznych i spawalności stali wysokiej wytrzymałości na konstrukcje oceanotechniczne i okrętowe*, monografia 23, Politechnika Gdańska, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2001.
- [49] Palermo P.M., *An overview of structural integrity technology*, SNAME Ship Structure Symposium, October, 1975.
- [50] Palermo P.M., *A designer's view of welding requirements of advanced ship structures*, Welding Journal, December, 1976, 1039-1050.
- [51] Palermo P.M., *Structural integrity criteria for navy hull materials*, Naval Engineers Journal, 1976, 73-86.
- [52] Hellen S.R., Fioriti I., Vasta J., *An evaluation of HY-80 steel as a structural material for submarines*, Naval Engineers Journal, 1965, 29-44.
- [53] Montemarano T.W., Sack B.P., Gudas J.P., Vassilaros M.G., Vanderveldt H.H., *High strength low alloy steels in naval construction*, Journal of Ship Production, vol. 2, no. 3, August 1986, 145-162.
- [54] Bain E.C., Paxton H.W., *Alloying element in steel*, American Society for Metals, 1939.
- [55] Hellen S.R., Fioriti I., Vasta J., *An evaluation of HY-80 steel as a structural material for submarines*, Naval Engineers Journal, April, 1965, 193-200.
- [56] Yurioka N., *Impact of welding research on steel composition development*, Materials and Design, 1985, 154-171.
- [57] Rynka J., *Steel plate used for offshore structures in the north sea*, Nippon Steel Technical Report, no 24, December 1984.
- [58] Pytel S.M., Garcia C.I., DeArdo A.J., *Fracture toughness of ultra-low carbon bainitic steels for heavy plate applications*, Proc. of the International Conference on Processing, Microstructure and Properties of Microalloyed and other Modern HSLA Steels, PA, June 3-6, Pittsburgh, USA, 1991.

- [59] Tamehiro H., et al., *High-toughness age-hardenable copper-bearing steel form large-diameter line pipe*, Proc. 9<sup>th</sup> Int. Conference and Exhibition Offshore Mechanics and Arctic Engineering, Feb. 18–23, Houston, USA 1990.
- [60] Blicharski M., Garcia C.I., Pytel S.M., *Structure and Properties of ULCB Steels for Heavy Section Applications*, Proceedings of International Symposium on Processing, Microstructure and Properties of HSLA Steels, PA, October 1987, Pittsburgh, USA.
- [61] Bogucki R., Pytel S.M., *Mikrostruktura i właściwości mechaniczne niskowęglowych stali konstrukcyjnych modyfikowanych miedzią*, XXX Szkoła Inżynierii Materiałowej, Kraków–Ustron Jaszowiec 1–4.10.2002.
- [62] Bogucki R., Pytel S.M., *Wpływ obróbki cieplnej na właściwości mechaniczne i mikrostrukturę stali HSLA 100 z dodatkiem molibdenu*, sesja studenckich kół naukowych, Lublin 2004.
- [63] Foley R.P., Fine M.E., *Microstructure and property investigation of quenched and tempering HSLA-100 steel*, Processing, Microstructure and Properties of Microalloyed and Other Modern High Strength Low Alloy Steels, Pittsburgh, Pittsburgh PA, June 3–6, 1991, 315-330.
- [64] Pytel S.M., *Fracture Modes of Ultra-Low Carbon Bainitic Steels*, IX Conference on Electron Microscopy of Solids, Kraków–Zakopane 1996, 497.
- [65] Pytel S.M., Bogucki R., *Wpływ jakości metalurgicznej na mechaniczne właściwości stali konstrukcyjnej HSLA 100 z dodatkiem miedzi*, III Konferencja Naukowa „Współczesne zagadnienia w materiałoznawstwie i technologii bezwiorowej” Bydgoszcz 2001, 203-211.
- [66] Montemarano T.W., *High strength low alloy steel in naval construction*, Journal of Ship Production, Vol. 2, No. 3, August 1986.
- [67] Panwar S., Goel D.B., Pandey O.P., Prasad K.S., *Aging of copper Bering HSLA-100 steel*, Bull. Mater. Sci., vol. 26, no. 4, June 2003, 441-447.
- [68] Dhua S.K., Ray A., Sarma D.S., *Effect of tempering temperatures on the mechanical properties and microstructures of HSLA-100 type copper-bearing steels*, Materials Science and Engineering A318, 2001, 197-210.
- [69] Bogucki R., Miernik K., Pytel S., *Influence of molybdenum addition on microstructure-property relationship of copper bearing high strength low alloy steel*, New trends in technology system operation, Presov Slovak Republic 2005, 112-119.
- [70] MIL-S-24645A(SH), Military Specification, Steel Plate, Sheet, or Coil, Age-Hardening Alloy, Structural, High Yield Strength (HSLA-80 and HSLA 100), January 1991.
- [71] Mintz B., Czochrane R.C., Baird J.D., *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 1972, 279-286.
- [72] Hydrean P.P., et al., *IN-787: An age hardenable steel for line pipe and general structural use*, International Nickel Company Technical Report 775-T-OP, 5 April, 1972.
- [73] Kelly R.E., *Optimization of mechanical properties of IN-787 nickel-copper-columbium age hardenable alloy*, MSc. Thesies, University of Texas at El Paso, 28 August, 1974.
- [74] Coldren A.P., Cox T.B., *Development of 100 ksi yield steel*, Technikal Report, David Taylor Research Laboratory, DTNSRDCN00167-85-C-006, 1985.
- [75] Heine M.H., *The effect of aging treatment on the microstructure and properties of copper-precipitation strengthened HSLA steel*, Master's thesis, The Naval Postgraduate School, Monterey, CA, December 1988.
- [76] Kvidahl L.G., *An improved high yield strength steel for shipbuilding*, Welding Journal, 3, 1985, 42-48.



- [77] Gorni A.A., Mei P.R., *Austenite transformation and age hardening of HSLA-80 and ULCB steels*, Proceedings of AMPT2003, Dublin Ireland, 8–11 July 2003.
- [78] Lis J., Wieczorek P., *Umocnienie wydzieleniowe i własności mechaniczne ultra niskowęglowej stali bainitycznej z dodatkiem miedzi*, Inżynieria Materiałowa 2 (121) XXII 2001.
- [79] Lis A.K., Lis J., Kolan C., Jeziorski L., *Ulepszone cieplnie ultra niskowęglowe stale bainityczne*, Inżynieria Materiałowa nr 6(107) XIX listopad–grudzień 1998.
- [80] Ghosh A., Mishra B., Das S., Chatterjee S., *Structure and properties of a low carbon Cu bearing high strength steel*, Materials Science and Engineering, A396, 2005, 320-332.
- [81] Bogucki R., Pytel S.M., *Struktura i właściwości mechaniczne stali stopowych modyfikowanych miedzią*, Inżynieria Materiałowa 3 (151) XXVII, 2006.
- [82] Lis J., Wieczorek P., Lis A.K., *Wysoko wytrzymała ulepszana cieplnie stal bainityczna do zastosowań w niskiej temperaturze*, Inżynieria Materiałowa 3 (151) XXVII, 2006.
- [83] Panwar S., Goel D.B., Pandey O.P., *Effect of cold work and aging on mechanical properties of a copper bearing HSLA-100 steel*, Bull. Mater. Sci., 28, 3, 2005, 441-447.
- [84] Honeycombe R.W.K., *Steels: microstructure and properties*, Metals Park, Ohio: ASM International, 1982, 76-90.
- [85] Lis A.K., Lis J., *High strength hot rolled and aged microalloyed 5% Ni steel*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 18,1-2, 2006, 37-42.
- [86] Ghosh A., Das S., Chatterjee S., Mishra B., Rao P.R., *Influence of thermomechanical processing and different post-cooling techniques on structure and properties of an ultra low carbon Cu bearing HSLA forging*, Material Science and Engineering, A348, 2003, 299-308.
- [87] Ghosh A., Mishra B., Das S., Chatterjee S., *An ultra low carbon Cu bearing steel: influence of thermomechanical processing and aging heat treatment on structure and properties*, Material Science and Engineering, A374, 2004, 43-55.
- [88] Rodrigues P.C.M., Pereloma E.V., Santos D.B., *Mechanical properties of an HSLA bainitic steel subjected to controlled rolling with accelerated cooling*, Material Science and Engineering, A283, 2000, 136-143.
- [89] Lee W.B., Honh S.G., Park C.G., Kim K.H., Park S.H., *Influence of Mo on precipitation hardening in hot rolled HSLA steels containing Nb*, Scripta mater. 43, 2000, 319-324.
- [90] Lis J., *Processing of HSLA-Ni steel by intercritical annealing after water quenching or thermomechanical rolling*, Inżynieria Materiałowa, 3(140), 2004, 159-162.
- [91] Bogucki R., Pytel S.M., *The forming of high mechanical properties of low carbon copper bearing structural steel*, Archives of Metallurgy and Materials, 55, 1, 2010, 239-246.



RAFAŁ BOGUCKI

## KSZTAŁTOWANIE MIKROSTRUKTURY I WŁAŚCIWOŚCI NISKOWĘGLOWYCH STALI KONSTRUKCYJNYCH Z DODATKIEM MIEDZI

---

### THE FORMING OF MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF LOW CARBON COPPER BEARING STRUCTURAL STEEL

#### Streszczenie

Prezentowana praca dotyczy nowoczesnych technik kształtowania wysokich własności mechanicznych niskowęglowych wysoko wytrzymałych stali konstrukcyjnych o podwyższonej zawartości miedzi. Omawiane stale wpisują się w ogólnoświatowy trend systematycznego podnoszenia właściwości mechanicznych materiałów konstrukcyjnych. Prowadzi to do zwiększenia bezpieczeństwa i ograniczenia ilości zastosowanego materiału. Połączenie specyficznego składu chemicznego z nowoczesnymi technologiami wytwarzania i przetwarzania tych stali stanowi przykład wykorzystania nowoczesnej inżynierii materiałowej w celu ograniczenia szkodliwego wpływu na środowisko naturalne. W pracy w sposób syntetyczny przedstawiono metody kształtowania wysokich właściwości mechanicznych stali o podwyższonej zawartości miedzi oparte na danych literaturowych oraz wyniki badań własnych.

*Słowa kluczowe: wysoko wytrzymałe stale konstrukcyjne, obróbka cieplna, własności mechaniczne, mikrostruktura, dodatek miedzi*

#### Abstract

The paper concerns the development of modern techniques of high mechanical properties of low-carbon high-strength structural steels with high copper content. These steels are part of a worldwide trend of systematic increase of the mechanical properties of structural materials. This leads to improving safety and reducing the amount of material used. The combination of a specific chemical composition and modern technologies of production and processing of these steels is an example of the use of modern materials science in order to reduce the harmful impact on the environment. The paper presents a comprehensive presentation of methods for developing high mechanical properties of steels with high copper content compiled based on literature data and own research results.

*Keywords: high strength structural steels, heat treatment, mechanical properties, microstructure, copper addition*



## 1. Inżynieria niskowęglowych stali z dodatkiem miedzi

Troska o środowisko naturalne oraz konieczność ograniczania emisji gazów cieplarnianych, a także szkodliwych pyłów, wymusza na nowoczesnej inżynierii materiałowej opracowywanie nowych technologii szczególnie w trakcie procesów wytwarzania stopów metali. Główny nacisk kładziony jest na sprawy ekonomiczne i ekologiczne. Stąd w ostatnich sześćdziesięciu latach obserwuje się dynamiczny rozwój przemysłu metalurgicznego, który polega na wdrażaniu nowych technologii przyjaznych środowisku. Realizowane jest to przede wszystkim przez ograniczenie ilości wytapiania tradycyjnych stali na rzecz wysoko wytrzymałych stali jakościowych, jak również zastosowanie procesów wytapiania stali ze złomu stali w piecach konwertorowych w osłonach gazów lub próżni, co przyczynia się w znaczący sposób do ograniczenia emisji szkodliwych substancji i pyłów do atmosfery.

Rozwój nowoczesnych gatunków spawalnych stali konstrukcyjnych o wysokiej wytrzymałości i ciągliwości połączonej z dobrą spawalnością opiera się na [1]:

- systematycznym ograniczeniu zawartości węgla,
- ograniczeniu zawartości pierwiastków wpływających na jakość metalurgiczną ze szczególnym uwzględnieniem siarki i fosforu,
- wykorzystaniu dodatków stopowych w postaci manganu, molibdenu, chromu, niklu, boru w celu uzyskiwania niskotemperaturowych produktów przemiany austenitu,
- zastosowaniu mikroaddatów niobu, wanadu i tytanu do sterowania wielkością ziarna i temperaturą rekrytalizacji austenitu,
- zastosowaniu procesu kontrolowanej obróbki cieplno plastycznej,
- zastosowanie ulepszania cieplnego połączonego z procesami wydzieleniowymi.

Węgiel, będący podstawowym pierwiastkiem umacniającym stal, ze względów technologicznych musi być silnie ograniczany w stalach spawalnych. Obserwowane tendencje w zmniejszeniu koncentracji węgla do poziomu nawet poniżej 0,01% pociąga za sobą drastyczny spadek umocnienia stali. Uzyskanie wysokich właściwości mechanicznych w stalach o ograniczonej zawartości węgla jest możliwe przez sprzężenie odpowiednio dobranego składu chemicznego oraz technologii przetwarzania. Przykładem stali, w których powiązано wysoką wytrzymałość z dobrą ciągliwością i odpornością na kruche pękanie są niskowęglowe stale konstrukcyjne z dodatkiem 1–2% miedzi oznaczane w literaturze angielskiej skrótami HSLA 80 i HSLA 100 (*High Strength Low Alloy*) [1–13], których składy chemiczne przedstawiono w tabeli 1. Cyfra po skrócie stali określa minimalną wartość granicy plastyczności w jednostkach ksi. W stalach tych istotnym czynnikiem determinującym uzyskanie wysokich właściwości jest ich jakość metalurgiczna. Wysokie wymagania odnośnie do zapewnienia możliwie dużej odporności na pękanie wymuszają konieczność ograniczenia zawartości domieszek szkodliwych. Obniżenie zawartości siarki do poziomu 0,001% oraz fosforu do 0,003% otrzymuje się w wyniku dodatkowych zabiegów rafinacyjnych. Polegają one na przedmuchiowaniu ciekłej stali argonem z dodatkiem topników, bądź grzaniu ciekłej stali z dodatkiem topników. Ponadto dodanie związków wapnia oraz stopów metali ziem rzadkich jak: cer, lantan w procesie odlewania próżniowego pozwala na ograniczenie zawartości szkodliwych pierwiastków i kontrolę kształtu wtrąceń niemetalicznych [14]. Wpływ jakości metalurgicznej na właściwości niskowęglowych stali konstrukcyjnych został szeroko opisany w pracach [9, 11].

Tabela 1

Składy chemiczne stali HSLA80 i HSLA 100 [14]

Materiał	Skład chemiczny w [%] wag.									
	C	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	Ti
HSLA-80	0,07	0,7	0,025	0,01	0,90	1,00	0,25	1,30	0,06	0,015
HSLA-100	0,06	1,05	0,015	0,006	0,75	3,65	0,65	1,75	0,06	–

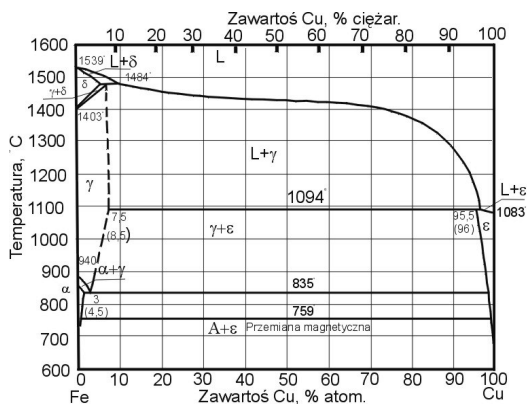
Dodatki stopowe w postaci niklu, chromu, molibdenu, manganu pozwalają na uzyskiwanie niskotemperaturowych produktów przemiany austenitu nawet przy niewielkich szybkości chłodzenia. Jest to istotne podczas wytwarzania blach o dużych grubościach, gdyż uzyskanie jednakowej mikrostruktury na całym przekroju elementu zapewnia jednolite właściwości wyrobu. Podstawowy dodatek stopowy, jakim jest mangan, oprócz tradycyjnego wiązania siarki i umacniania ferrytu ma za zadanie ograniczyć tworzenie się wysokotemperaturowych produktów przemiany austenitu, takich jak ferryt i perlit [15]. Pierwiastki, takie jak: nikiel, chrom i molibden zapewniają odpowiednią hartowność stali.

Metodą pozwalającą na podniesienie granicy plastyczności z jednoczesnym wzrostem odporności na pękanie oraz zachowaniem ciągliwości na wysokim poziomie jest rozdrobnienie mikrostruktury stali. Dlatego wiele uwagi poświęca się technikom przetwarzania stali pozwalającym na zmniejszenie wielkości ziarna. Podstawową metodą kształtowania drobnoziarnistej mikrostruktury w wysokowytrzymałych stalach, takich jak: stale HSLA + miedź z mikrododatkami niobu, tytanu, wanadu i aluminium jest zastosowanie procesu regulowanej obróbki cieplno-plastycznej (ROCP). Procesy regulowanego walcowania stosowane dzisiaj w nowoczesnych walcowniach umożliwiają uzyskanie wielkości ziarna ferrytu na poziomie 2–3  $\mu\text{m}$  [16].

Wprowadzenie do stali typu HSLA dodatku miedzi w ilości 1–2% pozwala na wykorzystanie zjawiska zmiennej rozpuszczalności występującego w układzie Fe-Cu (rys. 1) [17]. Można zaobserwować pewną analogię z układem Fe-Fe<sub>3</sub>C w obszarze bogatym w żelazo, przy czym zamiast cementytu występuje tu faza  $\epsilon$ , będąca roztworem stałym żelaza w miedzi (około 96% Cu), określana w literaturze jako  $\epsilon_{\text{Cu}}$  [1, 2, 7, 17, 18]. Powstaje ona w wyniku przemiany perytektycznej w temperaturze 1094°C pomiędzy roztworem stałym miedzi w żelazie  $\gamma$  o zawartości około 8,5% Cu a cieczą bogatą w miedź [18]. Zmienna rozpuszczalności miedzi w ferrytyce do 2,1% wagowego (1,8% at.) w temperaturze 857°C oraz przemiana eutektoidalna w tej samej temperaturze pozwala na przeprowadzenie dwóch rodzajów obróbek cieplnych [17–19]:

1. Przesycania z zakresu 800–850°C oraz starzenia w celu wydzielenia z ferrytu fazy  $\epsilon_{\text{Cu}}$ .
2. Hartowania z temperatury austenicznej, w wyniku czego uzyskuje się strukturę martenzytu listwowego przesyconego miedzią z następnym odpuszczaniem, podczas którego następuje rozkład niskotemperaturowych produktów przemiany austenitu połączony z wydzieleniem się fazy  $\epsilon_{\text{Cu}}$ .

Zastosowanie drugiego schematu pozwala na uzyskanie lepszej kombinacji właściwości mechanicznych, co zostało szeroko przedstawione w pracach [1–4, 7, 10–11].



Rys. 1. Układ równowagi fazowej Fe-Cu [17]

## 2. Wpływ obróbki cieplnej na mikrostrukturę stali z dodatkiem miedzi

W rozdziale tym przedstawiono wyniki prac własnych [27] oraz danych literaturowych na temat kształtowania mikrostruktury stali HSLA z dodatkiem miedzi. Do badań zastosowano stal o zmodyfikowanym składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 2. W stosunku do klasycznej stali z gatunku HSLA 100 podwyższono zawartość niklu do poziomu 6% i miedzi do 2% z jednoczesnym ograniczeniem zawartości węgla poniżej 0,03%.

Tabela 2

Skład chemiczny badanej stali HSLA + Cu

Material	C [%]	Mn [%]	Si [%]	Ni [%]	Mo [%]	Cu [%]	Ti [%]	Al. [%]
W1	0,028	1,97	0,24	5,80	0,95	2,11	0,10	0,021

P = 0,005%, S = 0,003%, Nb = 0,05%

Procesy metalurgiczne OCP oraz OC badanej stali zostały przedstawione w pracy [27].

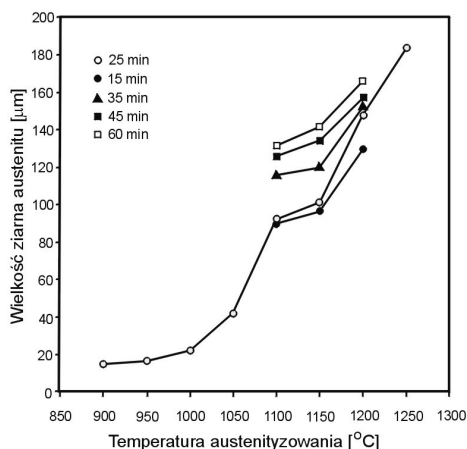
Po procesie obróbki cieplno-plastycznej (OCP) stali HSLA + Cu uzyskuje się blachy o strukturze bainitycznej na tle silnie odkształconego ziarna byłego austenitu. Niewielka prędkość chłodzenia, stosowana bezpośrednio po walcowaniu zapobiega deformowaniu się blachy, lecz jednocześnie uniemożliwia całkowite zatrzymanie miedzi w roztworze stałym. Z tego względu po procesie OCP konieczne jest zastosowanie dodatkowych zabiegów cieplnych polegających na hartowaniu i odpuszczaniu. Proces hartowania oprócz uzyskania roztworu przesyconego miedzią prowadzi do uzyskania:

- struktury niskowęglowego martenzytu listwowego przesyconego miedzią charakteryzującego się wysokimi własnościami mechanicznymi,
- dodatkowego rozdrobnienia ziarna austenitu w wyniku przemiany  $\alpha \rightarrow \gamma$ , w trakcie nagrzewania do temperatury austenitowania.

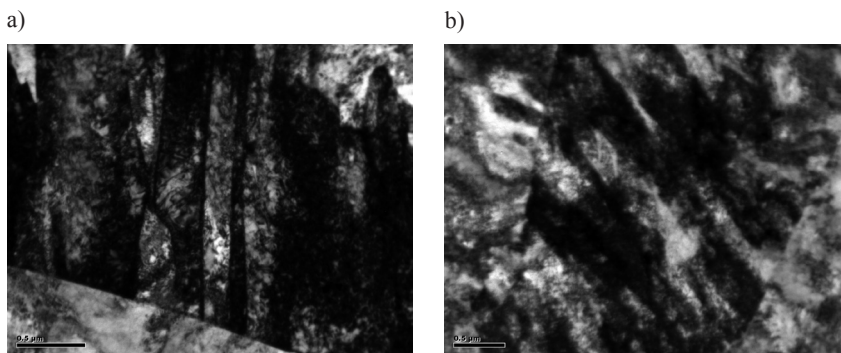
Temperaturę austenitowania dobiera się tak, aby ograniczyć zjawisko rozrostu ziarna. Wielkość ziarna austenitu podczas hartowania jest funkcją temperatury, czasu wygrzewania,

składu chemicznego oraz wielkości ziarna po OCP. Stosowanie mikrodotyków w postaci niobu, wanadu i tytanu ogranicza rozrost ziarna austenitu zarówno w trakcie OCP jak i powtórnego nagrzewania podczas hartowania. Stwierdzono, że nagrzewanie do temperatury 1000°C stali HSLA z dodatkiem niobu powoduje tylko nieznaczny rozrost ziarna austenitu rys. 2 [20]. Jednak jak wykazano w pracach [21–26] zbyt wysokie nagrzanie powyżej linii przemiany austenitu  $A_{c1}$ , pomimo niewielkiego rozrostu ziarna wpływa niekorzystnie na właściwości wytrzymałościowe. Dlatego w stalach HSLA z dodatkiem miedzi, austenitizowania przeprowadza się około 50°C powyżej linii przemiany ferrytu w austenit. Czas wygrzewania wynoszący 1 godzinę pozwala na ujednorodnienie składu chemicznego austenitu oraz rozpuszczenie wszystkich wydzielań miedzi [2].

Po hartowaniu i odpuszczaniu stal HSLA + Cu charakteryzuje się mikrostrukturą niskowęglowego martenzytu listwowego przesyconego miedzią o dużej gęstości dyslokacji (rys. 3a i b). Zmiany właściwości mechanicznych w funkcji temperatury odpuszczania dla stali



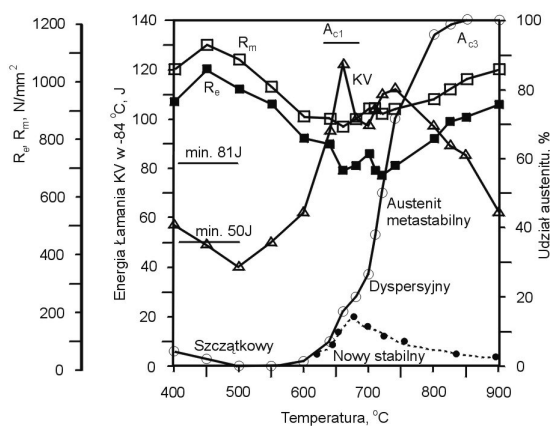
Rys. 2. Wpływ temperatury i czasu wygrzewania na wielkość ziarna austenitu stali HSLA z dodatkiem niobu [20]



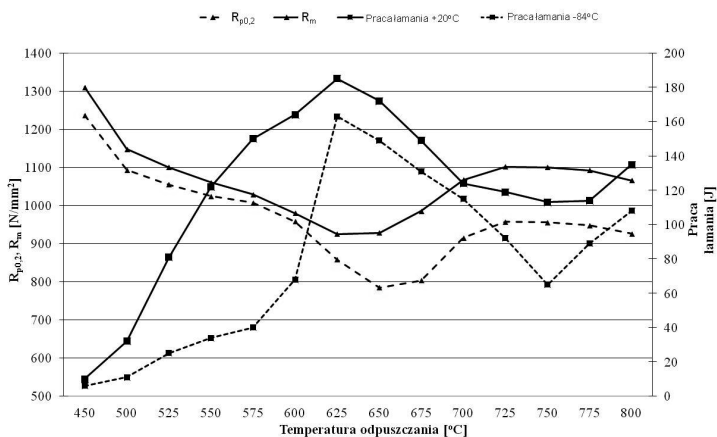
Rys. 3. Mikrostruktura stali W1: a) po hartowaniu, b) po odpuszczaniu w temperaturze 450°C, cienka folia TEM

HSLA 100 oraz stali W1 przedstawiono na rys. 4 i 5 [1, 27]. Zmiany właściwości mechanicznych w funkcji temperatury odpuszczania dla badanej stali oraz dla stali HSLA 100 są zbliżone co świadczy o zachodzeniu podobnych zjawisk i procesów w trakcie odpuszczania. Zmiana mikrostruktury i właściwości w trakcie procesów odpuszczania jest wypadkową kilku procesów zachodzących równocześnie [1]:

- zdrowienia i poligonizacja osnowy martenzytycznej,
- wydzielania się fazy  $\epsilon$ -Cu z przesyconego roztworu,
- wydzielanie się węglików,
- występowania przemian fazowych w trakcie starzenia prowadzących do powstania mikrostruktury podwójnej ( $\alpha + \gamma$ ) powyżej temperatury  $A_{c1}$  i tworzenie się austenitu nawrotu [1].



Rys. 4. Przebieg zmiany właściwości mechanicznych oraz zmiany udziału objętościowego austenitu w funkcji temperatury odpuszczania dla stali HSLA 100 [1]



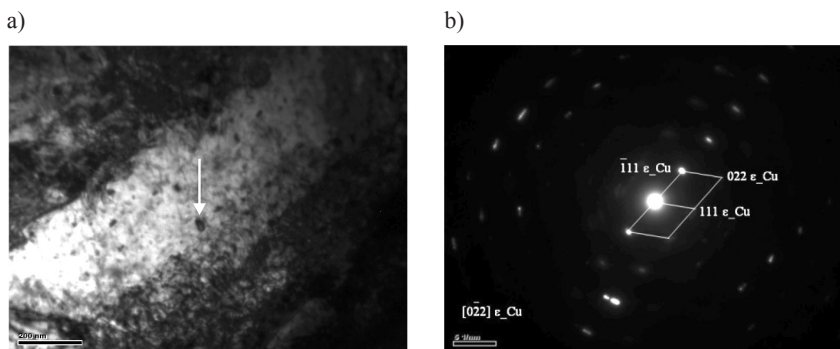
Rys. 5. Wpływ temperatury odpuszczania na właściwości wytrzymałościowe oraz pracę łamania w temperaturze +20°C i -84°C dla stali W1 [27]

Wielkość, kształt i dyspersja wydzielającej się fazy  $\epsilon$ -Cu jest funkcją temperatury oraz czasu odpuszczania i silnie wpływa na kształtowanie właściwości mechanicznych stali HSLA 100 [1, 10–11]. W licznych pracach [28–38] analizowano procesy wydzieleniowe fazy bogatej w miedź w układach Fe–Cu.

Pierwsze badania, mające na celu określenie wpływu miedzi na właściwości stali konstrukcyjnych, przeprowadzili w 1933 roku Smith i Palmer [39]. Zaobserwowali oni, że można uzyskać przesycony roztwór stały miedzi w ferrycie w temperaturze pokojowej przy zastosowaniu dużej szybkości chłodzenia zbliżonej do szybkości uzyskiwanej podczas hartowania. Ponadto odkryli, że w stopach z niską zawartością węgla (0,05–0,08%) podwyższenie zawartości miedzi do około 3% powodowało wzrost wytrzymałości w ulepszonej cieplnie stali [39]. Brak zainteresowania stalami o wyższej zawartości miedzi wynikał z problemów, które występowały w trakcie ich przeróbki plastycznej na gorąco. Przy zawartościach powyżej 0,4% Cu w temperaturze 1094°C zachodzi przemiana perytektyczna, w wyniku której pojawia się ciecz bogata w miedź, wnika ją podczas walcowania wzdłuż granic ziaren prowadząc do naderwania powierzchni i wad wyrobu. W literaturze [40–43] można znaleźć szereg prac poruszających problem negatywnego wpływu podwyższonej zawartości miedzi na właściwości stali. W pracach [40, 44] kruchość niskowęglowej stali 4340 przeznaczonej na zbiorniki ciśnieniowe reaktorów atomowych próbowano powiązać z procesem wydzielenia się *klastrów* miedzi w temperaturze 290°C spowodowanym oddziaływaniem promieniowania neutronowego. Jednak większość prac dotyczących badania procesów wydzieleniowych w stalach o podwyższonej zawartości miedzi wskazuje na jej korzystny wpływ na właściwości mechaniczne zarówno w stopach o niskiej zawartości węgla [30–33, 37, 39], jak i w stalach nadeutektoidalnych [34, 36].

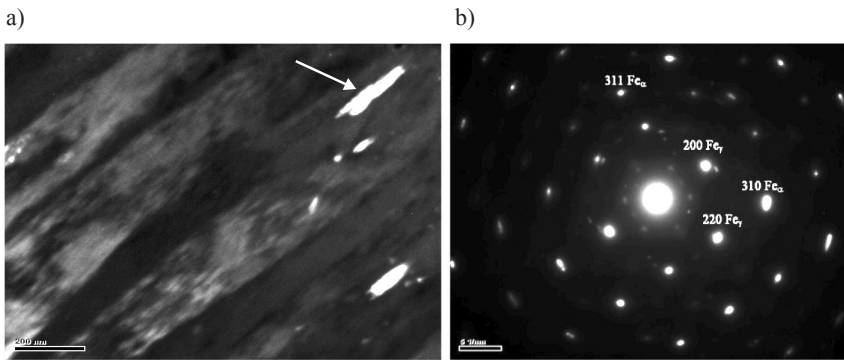
Problem wydzielenia się fazy ciekłej podczas walcowania stali o podwyższonej zawartości miedzi został wyeliminowany przez dodatek niklu w ilości wyższej lub równej zawartości miedzi. Nikiel tworzy z miedzią nieograniczony roztwór stały podnosząc w ten sposób temperaturę przemiany perytektycznej w wieloskładnikowym stopie Fe–Ni–Cu–Cr–Mo [1]. Dodatek chromu i molibdenu wspomaga procesy wydzieleniowe miedzi oraz likwiduje proces samostarzenia [1, 15].

Zaobserwowano, że przy zawartości miedzi powyżej 1,5% przemiana bainityczna zostaje przesunięta do dłuższych czasów inkubacji, polepsza hartowność i kinetykę przemiany mar-

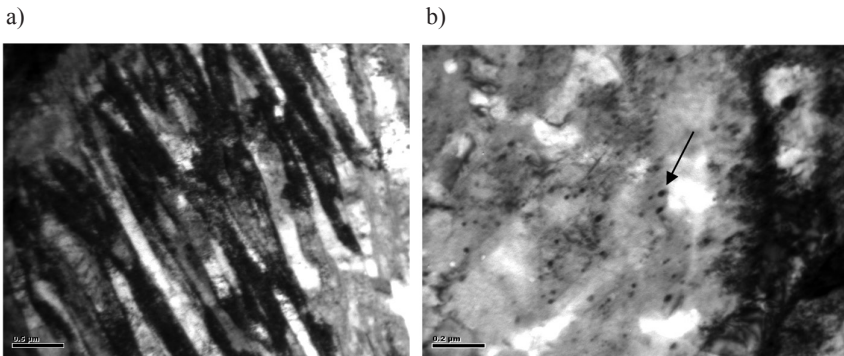


Rys. 6. Mikrostruktura stali W1 po odpuszczaniu w temperaturze 625°C: a) listwa martenzytu odpuszczonego z widocznymi cząstkami  $\epsilon$ -Cu (strzałka), b) dyfrakcja wydzielenia  $\epsilon$ -Cu – jasne pole widzenia, cienka folia TEM

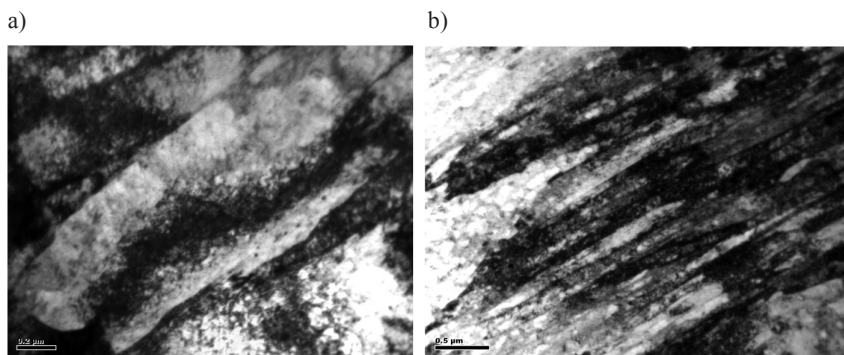




Rys. 7. Mikrostruktura stali W1 po odpuszczaniu w temperaturze 625°C: a) obszar listwowego martenzytu odpuszczonego z widocznymi jasnymi obszarami wyspowego austenitu nawrotu (strzałka), ciemne pole, b) dyfrakcja z obszaru austenitu nawrotu, cienka folia TEM



Rys. 8. Mikrostruktura stali W1 po odpuszczaniu w temperaturze 700°C: a) obszar martenzytu listwowego, b) obszar ferrytu poligonalnego z wydzieleniami cząstek  $\epsilon$ -Cu (strzałka), cienka folia TEM



Rys. 9. Mikrostruktura stali W1 po odpuszczaniu w temperaturze 750°C: a) obszary listwowego bainitu o różnej gęstości dyslokacji, b) mieszanina listwowego martenzytu i bainitu powstałych z austenitu nawrotu, cienka folia TEM

tenzytycznej [45]. Właściwości mechaniczne stali HSLA 100 są uzależnione od temperatury i czasu odpuszczania. Jest to wynikiem zmian zachodzących w wielkości i kształcie wydzielanej fazy  $\epsilon$ -Cu oraz procesów odpuszczania osnowy martenzytycznej. Liczne opracowania naukowe, w których badano wpływ czasu odpuszczania na procesy wydzieleniowe i właściwości mechaniczne sugerują, że maksymalny przyrost wytrzymałości uzyskuje się po około 1 godzinie wygrzewania [1, 10, 46–48].

Stwierdzono, że na niskokątowych granicach listew martenzytu mogą wystąpić niewielkie ilości austenitu szcążkowego [1–2, 45–46, 49–50]. Taka mikrostruktura zapewnia wysokie właściwości mechaniczne z jednocześnie dobrą ciągliwością. Zastosowanie odpuszczania po hartowaniu umożliwia wzrost wytrzymałości przy zachowaniu ciągliwości na stosunkowo wysokim poziomie. Na podstawie przebiegu zmiany właściwości w zależności od temperatury odpuszczania stali HSLA + Cu można wyróżnić kilka etapów. W pierwszym stadium odpuszczania następuje szybki wzrost twardości i wytrzymałości kosztem obniżenia ciągliwości, osiągając szczyt umocnienia w zakresie temperatur 450–500°C [1, 2 45]. Mikrostruktura w tym zakresie temperatur nadal składa się z listwowego martenzytu z nieznacznie tylko mniejszą gęstością dyslokacji oraz rozpoczynają się procesy wydzieleniowe fazy bogatej w miedź rys. 3b. Silny wzrost wytrzymałości i spadek ciągliwości we wczesnym okresie odpuszczania jest spowodowany powstawaniem trudnych do bezpośredniego zaobserwowania, tzw. *klasterów* miedziowych o sieci regularnej przestrzennie centrowanej, z których następnie tworzą się koherentne z osnową sferyczne wydzielania o tej samej sieci przestrzennej [28, 51]. Pomimo licznych prac badawczych prowadzonych na układach Fe-Cu lub Fe-Cu-Ni [28, 30, 32, 33, 44, 51], jak również na stopach wieloskładnikowych [1, 29, 34, 37], nie wyjaśniono zadowalająco zjawisk powodujących tak silne umocnienie w początkowym okresie wydzielania fazy bogatej w miedź. Badania przeprowadzone za pomocą mikroskopu FIM (Field-Ion Microscope) wykazały, że początkowo *klastery* zawierają znaczne ilości żelaza (około 50% at.) i mają mały parametr niedopasowania z osnową [1, 28, 45, 52]. Wielkość tych *klasterów*, skład chemiczny oraz wpływ na właściwości sugeruje, iż są to w istocie *strefy Guiniera-Prestona* (GP) [53–55]. Istnienie tych koherentnych *klasterów* można potwierdzić pośrednio za pomocą techniki Mohry [1, 10, 49]. Mechanizm powodujący tak gwałtowny wzrost wytrzymałości, pomimo wielu opracowań, wciąż jest problematyczny i nadal jest tematem wielu badań. Powstało kilka teorii mających wyjaśnić naturę tego zjawiska. Obliczenia przeprowadzone przez Hornbogena [56–57] wykazały, że odkształcenie osnowy wywołane koherentnymi *klasterami* jest zbyt małe, aby znacząco ograniczyć ruch dyslokacji, co jak przypuszczano było powodem wzrostu wytrzymałości. Sugerował on, że przyczyną hamowania ruchu dyslokacji w obszarze maksymalnej wytrzymałości mogą być powstające wakacje. Inne badania sugerowały występowanie mechanizmu *Orowana* [2, 51] jednak nie zostało to potwierdzone. Russell i Brown [58] zaproponowali model opierający się na różnych modułach sprężystości pomiędzy osnową a tworzącymi się *klasterami*. Obecnie zakłada się, że w obszarze maksymalnej wytrzymałości współistnieją ze sobą *klastery* miedziowe i koherentne cząstki Cu jednolicie rozmieszczone w osnowie [1, 10, 45]. Przypuszcza się, że największy wkład w umocnienie mają małe koherentne wydzielania o wielkości od 1 do 20 nm, w których przeważa mechanizm umocnienia Fleishera-Friedela [59–60]. Mechanizm ten opiera się na zjawisku przecinania przez dyslokacje bardzo drobnych koherentnych wydzieleni w przypadku, gdy posiadają one uprzywilejowaną orientację krystalograficzną z osnową stopu [54–55, 61].



W pracach [1, 10, 45, 51] również stwierdzono, że największy wpływ na wzrost wytrzymałości mają bardzo drobne, koherentne z osnową wydzielenia  $\epsilon$ \_Cu o sieci regularnej przestrzennie centrowanej których wielkość nie przekracza 10 nm.

Nagły spadek ciągliwości w obszarze maksymalnej wytrzymałości w stalach z dodatkiem miedzi był przedmiotem wielu prac badawczych [1, 7, 62–63], wiązano to również z bardzo drobnymi koherentnymi wydzieleniami, które są łatwo przecinane przez ruchome dyslokacje, co prowadzi do poślizgu w nielicznych płaszczyznach poślizgu [64–65]. Ta lokalizacja odkształcenia jest przyczyną wcześniejszego inicjowania pęknięcia i spadku ciągliwości. Wraz ze wzrostem temperatury odpuszczania zachodzą równocześnie procesy zdrowienia listwowego martenzytu i wzrostu wydzielen, co odpowiada drugiemu stadium, w którym następuje spadek wytrzymałości i wzrost ciągliwości [1, 49].

Rosnące wydzielenia  $\epsilon$ \_Cu stają się półkoherentne i przy wielkości powyżej 5,0–6,0 nm przebudowują sieć przestrzenną z A2 na A1 (RCP na RCS) [1]. Za pomocą badań magnetycznego i niskokątowego neutronowego rozpraszania (SANA) [44, 66] stwierdzono, że cząstki o wielkości 5,6 nm są jeszcze koherentne, a powyżej 15 nm tracą koherencję z osnową. Wraz ze wzrostem wielkości cząstek  $\epsilon$ \_Cu zmienia się również ich skład chemiczny. Cząstki koherentne o sieci RCP zawierają od 30 do 70% Cu, podczas gdy cząstki niekoherentne o sieci RCS około 96% at. Cu [1, 52]. Wzrostowi cząstek Cu towarzyszy zwiększenie średniej drogi swobodnej miedzy nimi, co przejawia się zmniejszeniem intensywności umocnienia a przyrost wytrzymałości od wydzielen zachodzi zgodnie z mechanizmem *Orowana* [1]. Obecność niekoherentnych cząstek znacznie poprawia ciągliwość, gdyż są one łatwo omijane przez dyslokacje, co prowadzi do jednorodnego odkształcenia i opóźnia zarodkowanie kruche go pęknięcia [64–65]. W końcowym etapie II stadium opuszczania obserwuje się nadal strukturę listwową, lecz o znacznie mniejszej gęstości dyslokacji oraz duże wydzielenia fazy  $\epsilon$ \_Cu (rys. 6). Dodatkowo zaczynają się pojawiać małe wyspy nowo utworzonego austenitu *nawrotu* który z powodu wysokiej zawartości dodatków stopowych takich jak Ni, Cu, Mn jest stabilny nawet po chłodzeniu na powietrzu do temperatury otoczenia (rys. 7) [1, 45]. Nowy austenit zarodkuje na granicach listew, jak również na wysokokątowych granicach ziaren byłego austenitu przez co silnie poprawia odporność stali na kruche pęknięcie. Tworzeniu się wysp austenitycznych towarzyszy proces rozpuszczania się cząstek  $\epsilon$ \_Cu oraz dalszy wzrost wielkości wydzielen w spoligonizowanej osnowie ferrytycznej [45]. Pomimo niewielkiego spadku udarności, nadal utrzymuje się ona na wysokim poziomie. Prawdopodobnie spowodowane jest to obecnością nowo utworzonego austenitu, który hamuje rozwój pęknięcia kruche go poprzez [45]:

- wchłanianie zanieczyszczeń występujących na granicach ziaren zmniejszając w ten sposób możliwość występowania przełomu międzykrystalicznego [45, 67],
- redukuje ilość węglików, które są niepożądane w osnowie martenzytycznej podczas odpuszczania [68–69],
- austenit jest silną barierą dla pęknięcia łupliwego, gdyż w strukturze RCS nie ma płaszczyzn łupliwości,
- austenit może hamować wzrost pęknięcia kruche go poprzez mechanizm TRIP (*TRansformation Induce Plasticity*),
- niskowęglowy martenzyt listwowy lub bainit powstały z austenitu *nawrotu* po ochłodzeniu jest silną barierą dla pęknięcia kruche go, gdyż wymusza zmianę kierunku rozprzestrzeniającego się pęknięcia.

Ze wzrostem temperatury odpuszczania nowo powstały austenit staje się uboższy w pierwiastki stopowe, jego stabilność termiczna mniejsza się i po ochłodzeniu ulega on po-

czątkowo przemianie na strukturę martenzytyczną. Odpowiada to III stadium odpuszczania, podczas którego obserwuje się wzrost wytrzymałości spowodowany pojawieniem się nowej struktury martenzytycznej oraz występowaniem obszarów poligonalnego ferrytu z wydzieleniami fazy  $\epsilon$ -Cu rys. 8 a i b.

W IV stadium odpuszczania duża ilość powstającego austenitu powoduje dalsze zmniejszenie stężenia pierwiastków stopowych, co prowadzi do powstawania struktury bainitycznej i spadek wytrzymałości z równoczesnym wzrostem ciągliwości rys. 9a i b.

### 3. Podsumowanie

Istotny wpływ na przebieg procesów odpuszczania i końcowe właściwości stali z dodatkiem miedzi ma OCP. W pracach [10, 52] zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stopnia zgniotu w stopach Fe-Cu skraca się czas potrzebny do uzyskania maksymalnego przyrostu umocnienia oraz zwiększa się poziom twardości.

Miedź jako dodatek stopowy ma istotne znaczenie w kształtowaniu właściwości niskowęglowych stali konstrukcyjnych po procesie hartowania i odpuszczania. Na podstawie licznych opracowań naukowych [1, 10–11, 28, 45–49, 70–72] rolę miedzi w kształtowaniu własności mechanicznych stali można przedstawić następująco:

1. Miedź rozpuszczona w austenicie obniża temperaturę przemiany martenzytycznej i bainitycznej, co prowadzi do podwyższenia wytrzymałości we wszystkich temperaturach odpuszczania.
2. Poprawia hartowność stali, co ma istotne znaczenia podczas chłodzenia blach o znacznej grubości.
3. Podnosi wytrzymałość przez umocnienie wydzieleniowe, a maksymalny przyrost umocnienia obserwuje się w temperaturze około 450°C.
4. Wydzielenia miedzi opóźniają zdrowienie i rekrytalizację mikrostruktury martenzytycznej w procesie odpuszczania, co prowadzi do podwyższenia poziomu wytrzymałości.
5. Sprzyja tworzeniu się austenitu *nawrotu* poprzez obniżenie temperatury  $A_{c1}$ .

Odpowiednie sterowanie składem chemicznym, kształtem i ilością zanieczyszczeń, zastosowanie technologii regulowanej obróbki cieplno-plastycznej oraz odpowiedni dobór parametrów obróbki cieplnej, pozwala na uzyskanie materiału o wysokich parametrach technologicznych i wytrzymałościowych przeznaczonego na silnie obciążone i odpowiedzialne elementy konstrukcyjne. Zastosowanie nowoczesnych technik wytwarzania stali jakościowych w istotny sposób ogranicza energochłonność procesów metalurgicznych oraz ilość emisji szkodliwych gazów i pyłów. Ponadto wykorzystanie wysoko wytrzymałych stali, takich jak stale HSLA z dodatkiem miedzi w przemyśle stoczniowym i morskim na poszycie np. tankowców znacząco zwiększa ich bezpieczeństwo ograniczając niebezpieczeństwo ich katastrof, które mogą pociągać za sobą trudne do wyobrażenia szkody dla środowiska naturalnego.

## Literatura

- [1] Lis A.K., *Podstawy kształtowania wysokiej odporności na pękanie ultra nisko węglowych stali bainitycznych*, monografia 53, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1998.
- [2] Mikalac S.J., Vassilaros M.G., *Strength and toughness response to aging in a high copper HSLA-100 steel*, Proceeding of the International Conference on Processing, Microstructure and Properties of Microalloyed and other Modern High Strength Low Alloy Steels, June 3–6 1991, Pittsburgh, Pa, USA, 331-343.
- [3] Pytel S.M., Garcia C.I., DeArdo J., *Fracture toughness of ultra-low carbon bainitic steels for heavy plate applications*, Proc. Of the International Conference on Processing, Microstructure and Properties of Microalloyed and other Modern HSLA Steels, Pittsburgh, PA, USA, June 3–6, 1991.
- [4] Blicharski M., Garcia C.I., Pytel S.M., *Structure and Properties of ULCB Steels for Heavy Section Applications*, Proceedings of International Symposium on Processing, Microstructure and Properties of HSLA Steels, Pittsburgh, PA, USA, October 1987.
- [5] Bogucki R., Pytel S.M., *Mikrostruktura i właściwości mechaniczne niskowęglowych stali konstrukcyjnych modyfikowanych miedzią*, XXX Szkoła Inżynierii Materiałowej, 2002.
- [6] Bogucki R., Pytel S.M., *Wpływ obróbki cieplnej na właściwości mechaniczne i mikrostrukturę stali HSLA 100 z dodatkiem molibdenu*, Studencka sesja kół naukowych, Lublin 2004.
- [7] Foley R.P., Fine M.E., *Microstructure and property investigation of quenched and tempering HSLA-100 steel*, Processing, Microstructure and Properties of Microalloyed and Other Modern High Strength Low Alloy Steels, Pittsburgh, PA, June 3–6, 1991, 315-330.
- [8] Pytel S.M., *Fracture Modes of Ultra-Low Carbon Bainitic Steels*, IX Conference on Electron Microscopy of Solids, Kraków–Zakopane 6–9 May 1996, p. 497.
- [9] Pytel S.M., Bogucki R., *Wpływ jakości metalurgicznej na mechaniczne właściwości stali konstrukcyjnej HSLA 100 z dodatkiem miedzi*, mat. III Konferencji Naukowej „Współczesne zagadnienia w materiałoznawstwie i technologii bezwiorowej”, Bydgoszcz 2001.
- [10] Panwar S., Goel D.B., Pandy O.P., Prasad K.S., *Aging of copper Bering HSLA-100 steel*, Bull. Mater. Sci., 26, 4, 2003, 441-447.
- [11] Dhua S.K., Ray A., Sarma D.S., *Effect of tempering temperatures on the mechanical properties and microstructures of HSLA-100 type copper-bearing steels*, Materials Science and Engineering A318, 2001, 197-210.
- [12] Bogucki R., Miernik K., Pytel S., *Influence of molybdenum addition on microstructure, property relationship of copper Bering high strength low alloy steel*, mat. konf. New trends in technology system operation, Presov Slovak Republic 20–21 October 2005.
- [13] MIL-S-24645A(SH), Military Specification, Steel Plate, Sheet, or Coil, Age-Hardening Alloy, Structural, High Yield Strength (HSLA-80 and HSLA 100), January 1991.
- [14] Tamehiro H., *High-toughness age-hardenable copper-bearing steel for large-diameter line pipe*, Proc. 9<sup>th</sup> mt., Conference and Exhibition Offshore Mechanics and Arctic Engineering, USA, Houston, 18–23 Feb. 1990.
- [15] Montemarano T.W., Sack B.P., Gudas J.P., Vassilaros M.G., Vanderveldt H.H., *High strength low alloy steels in naval construction*, Journal of Ship Production, 2, 3, August 1986, 145-162.

- [16] Blicharski M., *Inżynieria materiałowa – stal*, WNT, Warszawa 2004.
- [17] Massalski T.B., *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073, 1986.
- [18] Malkiewicz T., *Metaloznawstwo stopów żelaza*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe oddział w Łodzi 1976.
- [19] Kubaschewski O., Smith J.F., Bailey D.M., *A thermodynamic analysis of phase relationships in the iron – copper system*, Z. Metallkunde, 68, 1977, 495-512.
- [20] Zrnik J., Kvackaj T., Sripinproach D., Sricharoenchai P., *Influence of plastic deformation conditions on structure evolution in Nb-Ti microalloyed steel*, Journal of Materials Processing Technology, 133, 2003, 236-242.
- [21] Prasa S.N., Mediratta S.R., Sarma D.S., *Influence of austenitization temperature on the structure and properties of weather resistant steels*, Materials Science and Engineering, A358, 2003, 288-297.
- [22] He K., Baker T.N., *Effect of zirconium additions on austenite grain coarsening of C-Mn and microalloy steels*, Materials Science and Engineering, A256, 1998, 111-119.
- [23] Yu Q., Sun Y., *Abnormal growth of austenite of low-carbon steel*, Materials Science and Engineering, A420, 2006, 34-38.
- [24] Fernández J., Illescas S., Guilemany J.M., *Effect of microalloying elements on the austenitic grain growth in a low carbon HSLA steel*, Materials Letters, 61, 2007, 2389-2392.
- [25] Staško R., Adrian H., Adrian A., *Effect of nitrogen and vanadium on austenite grain growth kinetics of a low alloy steel*, Materials Characterization, 56, 2006, 340-347.
- [26] Ray P.K., Ganguly R.I., Panda A.K., *Optimization of mechanical properties of fan. HSLA-100 steel through control of heat treatment variables*, Materials Science and Engineering, A346, 2003, 122-131.
- [27] Bogucki R., Pytel S.M., *The forming of high mechanical properties of low carbon copper bearing structural steel*, Archives of Metallurgy and Materials, 55, 1, 2010, 239-246.
- [28] Goodman S.R., Brenner S.S., Low S.S., Jr., *An FIM-Atom Probe Study of the precipitation of copper from iron-1,4 at. Pct copper*, part I: Field-Ion Microscopy, Metallurgical Transactions, 4, 1973, 2363-2369.
- [29] Nakada N., Syarif J., Tsuchiyama T., Takaki S., *Improvement of strength-ductility balance by copper addition in 9% Ni steels*, Material Science and Engineering, A 374, 2004, 137-144.
- [30] Fine M.E., Liu J.Z., Asta M.D., *An unsolved mystery: The composition of bcc Cu alloy precipitates in bcc Fe and steels*, Material Science and Engineering A463, 2007, 271-274.
- [31] Dahmen U., Ferguson P., Westmacott K.H., *Invariant line strain and needle-precipitate growth directions in Fe-Cu*, Acta Metall., 32, 5, 1984, 803-810.
- [32] Gagliano M.S., Fine M.E., *Characterization of the nucleation and growth behavior of copper precipitates in low-carbon steels*, Metallurgical and Materials Transactions, 35A, 2004, 2323-2329.
- [33] Krishnadev M.R., Delage L., Galibois A., Le May I., *The use of the isothermal internal friction technique to study precipitation in a copper-bearing steel*, Metallography, 6, 1973, 425-438.
- [34] Fourlaris G., Baker A.J., Papadimitriou G.D., *Microscopic characterization of  $\epsilon$ -Cu interphase precipitation in hypereutectoid Fe-C-Cu alloys*, Acta Metall. Mater., 43, 7, 1995, 2589-2604.

- [35] Ghosh S.K., Ganguly S., Chattopadhyay P.P., Datta S., *Modeling the effect of copper on hardness of microalloyed dual phase steel through neural network and neuro-fuzzy systems*, ISIJ International, 45, 9, 2005, 1345-1351.
- [36] Fourlaris G., Baker A.J., Papadimitriou G.D., *Effect of copper additions on the isothermal bainitic transformation in hypereutectoid copper and copper-nickel steels*, Acta Mater. 44, 12, 1996, 4791-4805.
- [37] Gagliano M.S., Fine M.E., *Precipitation kinetics of niobium carbide and copper in a low carbon, chromium-free steel*, Calphad, 25, 2, 2001, 207-216.
- [38] Hornbogen E., Glenn R.C., *A metallographic study of precipitation of copper from alpha iron*, Trans. Met. Soc. AIME, 218, 1960, 1064-1070.
- [39] Smith C.S., Palmer E.W., *The precipitation hardening of Copper Steels*, American Crass Co, Februar 1933.
- [40] English C.A., *Embrittlement of nuclear reactor pressure vessel steel*, STP 909, American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1986, 187-201.
- [41] Miller M.K., Burke M.G., *Investigation of pressure vessel steel*, Proc. 3<sup>rd</sup> Inter. Symp. on Environmental degradation of materials in nuclear power systems water reactors, Traverse City, The Metallurgical Society, 1987, 141-146.
- [42] Szkoda F., Nitkiewicz Z., *Einfluss des Kupfers auf die Rotbrüchigkeit von Kohlenstoffstahl beim Rohrwalzen*, Practische Metallographie, 21, 1984, 615.
- [43] Proc. Intern. Conf. On Copper In Steel, Luxemburg, May 25-27, 1983, ATB Metalurgie, Benelux Metalurgie, 1983, XXIII, no. 3&4.
- [44] Buszel J.T., English C.A., Hetherington M.G., Phythian W.J., Smith G.D.W., Worrall G.M., *An analysis of small clusters formed in thermally aged irradiated FeCu and Fe-CuNi model alloys*, Proc. 14<sup>th</sup> Inter. Symp. on Effects of radiation on materials, eds. N.H. Packan, R. Etoller, A.S. Kumar, vol. II, ASTM STP 1046 Philadelphia 1990, 127-153.
- [45] Lis A.K., Mujahid M., Garcia C.I., DeArdo A.J., *The role of copper in the aging behavior of HSLA-100 plate steel*, Iron and Steel Society Proceedings, 1992.
- [46] Lis J., Wieczorek P., *Umocnienie wydzieleniowe i własności mechaniczne ultra niskowęglowej stali bainitycznej z dodatkiem miedzi*, Inżynieria Materiałowa, 2 (121), XXII, 2001.
- [47] Lis J., Wieczorek P., Lis A.K., *Wysoko wytrzymała ulepszana cieplnie stal bainityczna do zastosowań w niskiej temperaturze*, Nowe Materiały Nowe Technologie w Przemysle Okrętowym i Maszynowym, Międzyzdroje 2006, Inżynieria Materiałowa, 3 (151), XXVII, 2006.
- [48] Panwar S., Goel D.B., Pandey O.P., *Effect of cold work and aging on mechanical properties of a copper bearing HSLA-100 steel*, Bull. Mater. Sci., 28, 3, 2005, 441-447.
- [49] Mujahid M., Lis A.K., Garcia C.I., DeArdo A.J., *Structure – properties studies of Cu-containing HSLA 100 steel*, Processing, Microstructure and Properties of Microalloyed and Other Modern High Strength Low Alloy Steels, Pittsburgh, PA, 1991, Pittsburgh, PA, 345-357.
- [50] Ghosh A., Mishra B., Das S., Chatterjee S., *Structure and properties of a low carbon Cu bearing high strength steel*, Materials Science and Engineering, A396, 2005, 320-332.
- [51] E. Hornbogen, R. C. Glenn: A metallographic study of precipitation of copper from alpha iron, Trans. Met. Soc. AIME, 218, 1960, 1064-1070.
- [52] Leslie W.C., *The physical metallurgy of steel*, NY: McGraw Hill Book Co, 1981, 133.



- [53] Kaczyński J., Prowans S., *Podstawy teoretyczne metaloznawstwa*, Wydawnictwo "Śląsk" Katowice 1972.
- [54] Przybyłowicz K., *Strukturalne aspekty odkształcenia metali*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2002.
- [55] Adamczyk J., *Struktura metali i stopów*, część 1, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
- [56] Hornbogen E., *The role of strain energy during precipitation of copper and gold from alpha iron*, Acta Metalurgica, 10, 1962, 525-533.
- [57] Hornbogen E., *Aging and plastic deformation of an Fe-0,9% Cu alloy*, Trans. ASM, 57, 1964, 120-132.
- [58] LeMay I., Krishnadev M.R., *Copper in iron and steel*, 1986, 5-11.
- [59] Reppich B., *Materials science and technology*, A comprehensive treatment, 6, Plastic deformation and fracture of materials, Weinheim, VCH, 1993, 311-367.
- [60] Wirth B.D., ed al., *Multiscale modeling of radiation damage accumulation in bcc and fcc metals in the fusion environment*, ICFRM-11, Kyoto Japan.
- [61] Dobrzański L.A., *Materiały inżynierskie i projektowanie materiałów. Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne wydanie II, 2006.
- [62] Mujahid M., Lis A.K., Garcia C.I., DeArdo A.J., Mater. Eng. Perf., 7, 1998, 247.
- [63] Dhua S.K., Mu kerjee D., Sarma D., Metall. Mater. Trans., A. 32, 2001, 2259.
- [64] Hamano R., Metall. Trans. A24, 127.
- [65] Skoufari-Themistou L., Crowther D.N., Mintz B., Mater. Sci. Technol., 15, 1999, 1069.
- [66] Wagner R., Kampmann R., *Homogeneous second phase precipitation*, [w:] *Phase Transformation in Materials*, ed. P. Haasen, Materials Science and Technology 5, Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft, 1991, 215-303.
- [67] Kim J., Morris J.W., *On the scavenging effect of precipitated austenite in a low carbon Fe-5,5 Ni alloy*, Met. Trans., 11A, 1980, 1401.
- [68] Kim J.I., Kim J.J., Morris J.W., *The role of constituent phases in determining the low temperature toughness of 5,5 Ni cryogenic steel*, Met. Trans., 15A, 1984, 2213-2219.
- [69] Kim J.I., Syn C.K., Morris J.W., *Microstructural sources of toughness in QLT-treated 5,5 Ni cryogenic steel*, Met. Trans., 14A, 1983, 93-103.
- [70] Lis A.K., Lis J., Kolan C., Jeziorski L., *Ulepszone cieplnie ultra nisko węglowe stale bainityczne*, Inżynieria Materiałowa 6 (107) XIX listopad-grudzień 1998.
- [71] Ghosh A., Mishra B., Das S., Chatterjee S., *Structure and properties of a low carbon Cu bearing high strength steel*, Materials Science and Engineering, A396, 2005, 320-332.
- [72] Bogucki R., Pytel S.M., *Struktura i właściwości mechaniczne stali stopowych modyfikowanych miedzią*, Inżynieria Materiałowa 3 (151), XXVII, 2006.





JOANNA BOGUCKA, RAFAŁ BOGUCKI

## METODY INTENSYWNYCH ODKSZTAŁCEŃ PLASTYCZNYCH JAKO ALTERNATYWA DLA TRADYCYJNYCH METOD KSZTAŁTOWANIA WYSOKICH WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH

---

### SEVERE PLASTIC DEFORMATION METHODS AS AN ALTERNATIVE TO TRADITIONAL TECHNIQUES OF FORMING HIGH MECHANICAL PROPERTIES

#### Streszczenie

W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie technologiami umożliwiającymi uzyskiwanie materiałów o strukturze nanometrycznej i ultradrobnokrystalicznej. Zgodnie z zależnością Halla-Petcha rozdrobnienie mikrostruktury jest jedynym mechanizmem prowadzącym do wzrostu granicy plastyczności bez ograniczenia zdolności do odkształceń plastycznych. Według aktualnego stanu wiedzy materiały nanometryczne i ultradrobnokrystaliczne charakteryzują się nowymi, unikalnymi właściwościami trudnymi do uzyskania za pomocą technik konwencjonalnych. Metody intensywne odkształceń plastycznych stanowią obecnie jedyną znaną technologię umożliwiającą silne rozdrobnienie mikrostruktury w materiałach litych. Przetwarzanie klasycznych materiałów w sposób umożliwiający uzyskiwanie wysokich właściwości mechanicznych pozwala na ograniczenie masy konstrukcji, co wiąże się z mniejszym zapotrzebowaniem materiałowym i energetycznym, np. w przemyśle motoryzacyjnym czy lotniczym.

*Słowa kluczowe: intensywne odkształcenia plastyczne, struktura nano- i ultradrobnokrystaliczna, właściwości mechaniczne*

#### Abstract

In the recent years there has been great interest in technologies for obtaining materials with nano and ultrafine grain structures. According to the Hall-Petch's relationship, refinement of grains is the only mechanism leading to an increase in yield strength but not limited of plastic deformability. The nano and ultrafine crystalline materials characterized by new, unique properties which are difficult to obtain using conventional techniques. Methods of severe plastic deformation are currently the only known technology that enables highly fragmented grains of massive materials. The processing of the conventional materials so as to obtain high mechanical properties allows to reduce the weight of the structure. This involves a lower requirements of materials and energy, for example in the aviation or automotive industries.

*Keywords: severe plastic deformation, nano and ultrafine grain structure, mechanical properties*

## 1. Wprowadzenie

Szybki i dynamiczny rozwój przemysłu stawia coraz wyższe wymagania materiałom konstrukcyjnym, dotyczące wysokich właściwości wytrzymałościowych z jednoczesnym zapewnieniem dużej plastyczności i odporności na pękanie. Stopy metali otrzymywane tradycyjnymi metodami niejednokrotnie nie są w stanie spełnić tych kryteriów. Wykorzystywane obecnie mechanizmy kształtowania wysokiej wytrzymałości, tj. obróbka cieplna, umacnianie wydzieleniowe, umacnianie roztworowe, umacnianie dyslokacyjne, pociągają za sobą zwykle znaczący spadek plastyczności.

W pracach badawczych opublikowanych w latach 50. XX w. przez Halla i Petcha [1, 2] udowodniono, że jedynym mechanizmem umożliwiającym uzyskanie wzrostu wytrzymałości przy zachowaniu plastyczności na niezmiennym poziomie jest proces rozdrobnienia mikrostruktury. Jednak, jak wskazują badania, stosowane dzisiaj techniki rozdrobnienia mikrostruktury mają ograniczenia co do wielkości uzyskiwanego ziarna końcowego [3].

W ostatnich latach wiele uwagi poświęca się metodom umożliwiającym uzyskanie materiałów o strukturze ultradrobnokrystalicznej lub nanometrycznej. Sklasyfikować je można w trzech głównych grupach [4]:

1. Techniki generujące dużą liczbę defektów struktury w wyniku intensywnych odkształceń plastycznych,
2. Procesy krystalizacji metastabilnych i niestabilnych faz skondensowanych.
3. Osadzanie atomów i cząstek technikami PVD (fizycznego osadzania z fazy gazowej – *Physical Vapour Deposition*) i CVD (chemicznego osadzania z fazy gazowej – *Chemical Vapour Deposition*).

Spśród tych metod szczególnie interesujące wydają się techniki intensywnych odkształceń plastycznych (*Severe Plastic Deformation – SPD*), których zaletą, w porównaniu z tradycyjnymi metodami przetwarzania, jest możliwość rozdrabniania mikrostruktury w materiałach litych bez zmiany przekroju poprzecznego odkształconego materiału.

Obecnie prowadzone prace badawcze mają na celu wyjaśnienie mechanizmów zachodzących podczas dużych deformacji plastycznych. Do najczęściej stosowanych metod pozwalających na uzyskanie dużego odkształcenia zaliczamy: wyciskanie przez kanał kątowy, akumulacyjne walcowanie pakietowe, skręcanie pod wysokim ciśnieniem, cykliczne wyciskanie ściskające i inne.

Wykorzystanie nowych technologii przetwarzania klasycznych materiałów pozwala w znaczący sposób podnieść ich właściwości wytrzymałościowe bez ograniczenia plastyczności i odporności na pękanie. Przekłada się to na mniejsze zużycie materiału oraz ograniczenie masy samej konstrukcji. Zastosowanie tego typu materiałów w przemyśle lotniczym i motoryzacyjnym prowadzi do mniejszego zapotrzebowania na paliwo i pozwoli na ograniczenie emisji szkodliwych substancji do środowiska.

Celem prezentowanej pracy jest przybliżenie zagadnienia dotyczącego otrzymywania materiałów o wysokich właściwościach mechanicznych poprzez zastosowanie nowoczesnych metod odkształcenia plastycznego.

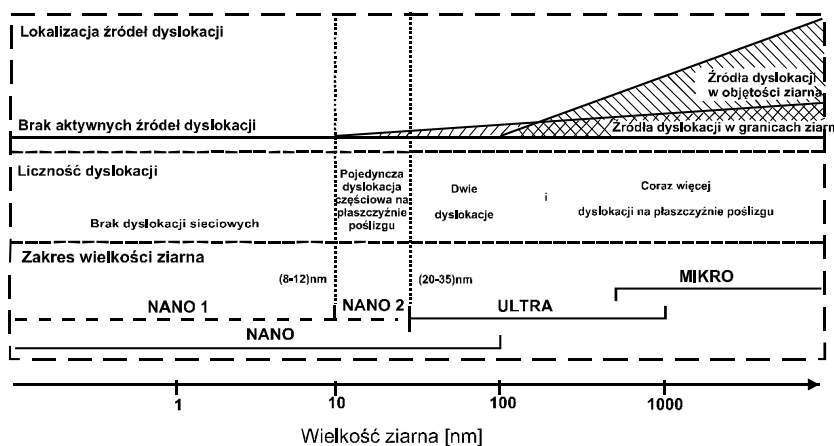
## 2. Charakterystyka materiałów o strukturze nanokrystalicznej

Z uwagi, iż techniki intensywne odkształceń plastycznych umożliwiają otrzymywanie materiałów o strukturze manometrycznej czy submikronowej, warto na wstępie powiedzieć kilka słów o początkach "ery nano". W roku 1960 R. Feynman przedstawił tezę, iż opanowanie technologii umożliwiającej przetwarzanie materiałów w skali atomów i molekuł pozwoli na otrzymanie materiałów o takich właściwościach, których uzyskanie nie byłoby możliwe przy zastosowaniu technik konwencjonalnych [5]. Jednakże dopiero publikacja Gleitera pt. *Nanocrystalline materials* roku 1989 stała się impulsem do wzrostu zainteresowania nanotechnologią [6].

Pomimo dwudziestu lat badań w tym zakresie nie udało się dotychczas ujednoczyć definicji nanomateriałów. Jednak powszechnie przyjmuje się, że materiały, których rozmiar elementów budowy wewnętrznej (kryształitu, ziarna, warstwy, włókna itp.), przynajmniej w jednym kierunku, nie przekracza wielkości 100 nm, określa się jako *nanomateriały*. Przyjęta w definicji graniczna wartość 100 nm stanowi jedynie wielkość umowną i nie jest związana z żadnymi gwałtownymi zmianami we właściwościach materiałów. Wśród naukowców dyskusyjne było też stwierdzenie, że za nanomateriały można uznać takie, które wykazują 'unikatowe' właściwości, pomimo wielkości ziarna powyżej 100 nm. Dlatego wyróżniono nową grupę materiałów charakteryzującą się umowną wielkością ziarna w zakresie od 100 nm do 1  $\mu\text{m}$  nazywane *materiałami ultradrobnokrystalicznymi* lub *submikronowymi*.

Określenie granicznych wielkości ziarna, zależnych od energii błędu ułożenia (EBU) oraz budowy fazowej materiału, rozdzielających poszczególne obszary (nano, ultra i mikro), pozostaje nadal sprawą otwartą [7, 8]. Pomimo ustalonych umownych rozmiarów ziaren oddzielających poszczególne strefy, w dalszym ciągu podejmuje się próby oszacowania wielkości ziarna, które rozdzielałyby je w sposób fizyczny (tj. z uwzględnieniem gwałtownej zmiany właściwości).

W pracach [9, 10] zaproponowano klasyfikację materiałów na podstawie dominujących mechanizmów odkształcenia plastycznego dla określonej wielkości ziarna (rys. 1).



Rys. 1. Schemat mechanizmów odkształcenia plastycznego w zależności od wielkości ziarna [10]

Jako obszar oddzielający strukturę *mikro* od *ultra* przyjęto zakres 1000–500 nm, ze względu na ograniczenie mechanizmu poślizgu dyslokacyjnego, charakterystycznego dla wielkości *mikro*. Strefę graniczną pomiędzy obszarem *ultra* a *nano* charakteryzuje silne zmniejszenie roli tego mechanizmu i przypada ona dla wielkości ziarna od 100 do 20 nm. Dominujący poślizg po granicach ziaren połączony z całkowitym brakiem ruchu dyslokacji występuje w obszarze poniżej 8–12 nm, czyli w strefie *nano1* i związany jest z obniżaniem właściwości wytrzymałościowych materiału [7, 8, 11, 12]. Nasuwa się wniosek, iż rozdrobnienie ziarna poniżej pewnych wartości granicznych (zależnych od rodzaju materiału) jest niecelowe z uwagi na praktycznie całkowite ograniczenie plastyczności materiału, jak również zmniejszenie właściwości wytrzymałościowych.

Podstawową przyczyną silnego zmniejszenia ciągliwości w materiałach o strukturze nanometrycznej są występujące wady w postaci porów i mikropęknięć, powstających na etapie wytwarzania oraz przede wszystkim ograniczona zdolność do umocnienia odkształceniowego, będąca następstwem braku zdolności do kumulowania dyslokacji wewnątrz ziaren, poniżej ich pewnej wielkości krytycznej [10]. Następuje wówczas lokalizacja odkształcenia i silne zmniejszenie wydłużenia równomiernego obserwowanego w statycznej próbie rozciągania.

Podejmuje się próby zwiększenia ciągliwości materiałów nanokrystalicznych przez wytworzenie struktury bimodalnej, tzn. niejednorodnej, zbudowanej zarówno z bardzo drobnych ziaren o wielkości nanometrycznej i ziaren o większych rozmiarach. Struktura taka z jednej strony zapewnia wzrost zakresu równomiernego odkształcenia, wynikającego z uruchomienia mechanizmu poślizgu dyslokacyjnego w ziarnach o większych rozmiarach, a z drugiej otrzymanie wysokich właściwości wytrzymałościowych związane jest z obecnością obszarów o silnym rozdrobnieniu mikrostruktury. Przykładami możliwości uzyskania struktury bimodalnej jest walcowanie miedzi w temperaturze  $-196^{\circ}\text{C}$  z następnym krótkim wygrzewaniem w temperaturze ok.  $200^{\circ}\text{C}$  [10] lub zastosowanie metody metalurgii proszków, np. dla aluminium i jego stopów [13, 14].

### 3. Wpływ wielkości ziarna na własności wytrzymałościowe stopów metali

Istotny wkład w rozwój wysokich właściwości wytrzymałościowych materiałów metalowych wniosły opublikowane w latach 50. XX w. prace dwóch naukowców Halla i Petcha [1, 2]. Stwierdzili oni, że wielkość ziarna wywiera znaczący wpływ na granicę płynięcia materiałów polikrystalicznych. Doświadczalnie wyznaczona przez nich zależność pomiędzy wielkością ziarna  $D$  a dolną granicą płynięcia  $\tau_y$  dla żelaza i stali niskowęglowych ma charakter liniowy i jest opisana równaniem

$$\tau_y = \tau_0 + k_y \cdot D^{-1/2} \quad (1)$$

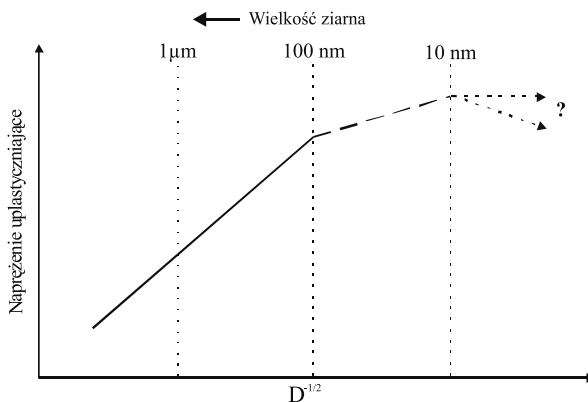
gdzie:

$k_y, \tau_0$  – stałe.

Stałe te zależą od takich czynników, jak: skład chemiczny materiału, temperatura odkształcania. Wzrost wytrzymałości materiału wraz z rozdrobnieniem mikrostruktury związany jest ze spiętrzaniem i blokowaniem dyslokacji na granicach ziaren. Wraz z rozdrobnie-

niem mikrostruktury zwiększa się również udział objętościowy powierzchni granic ziaren, zatem wzrasta ilość barier dla ruchu dyslokacji, co powoduje wzrost wartości granicy plastyczności.

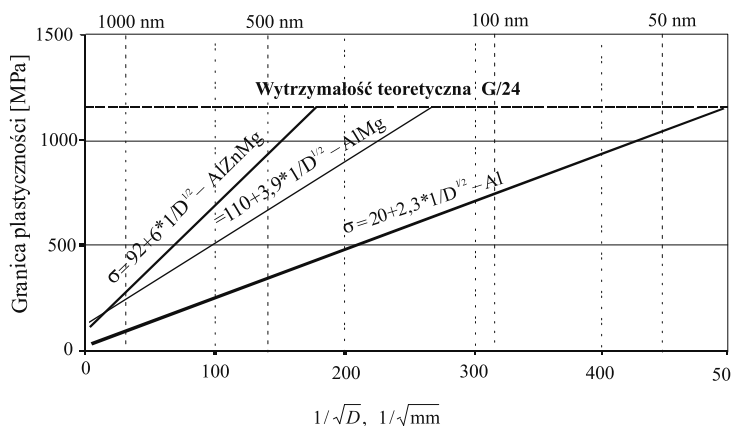
Badania wpływu wielkości ziarna na wzrost właściwości mechanicznych, udokumentowane w wielu pracach, potwierdzają korzystny wpływ rozdrobnienia mikrostruktury o wielkości ziarna do zakresu 100 nm [15, 16]. W przypadku struktur nanometrycznych nie wyjaśniono jeszcze dokładnie zjawisk zachodzących przy wielkości ziarna poniżej 10 nm. Przyпуска się, że tak duże rozdrobnienie może wpływać niekorzystnie na granicę plastyczności (rys. 2) [12].



Rys. 2. Schematyczna zależność Halla-Petcha granicy plastyczności w funkcji średniej średnicy ziarna w zakresie od wielkości mikrometrycznych do nanometrycznych wielkości ziarna [12]

Liniowy przebieg zależności Halla-Petcha w zakresie mikronowej wielkości ziarna do przyjęcia tezy, iż rozdrobnienie mikrostruktury do skali nanometrycznej pozwoli na podwyższenie wytrzymałości z jednoczesnym zachowaniem wysokiej ciągliwości. Jednak, jak wskazują badania [17, 18], bezpośrednia ekstrapolacja zależności Halla-Petcha do zakresu nanometrycznego nie daje oczekiwanych rezultatów. Zastosowanie tradycyjnego równania Halla-Petcha dla aluminium i jego stopów przy nanometrycznych wielkościach ziarna, jak przedstawiono na rys. 3, prowadzi do uzyskania teoretycznej wytrzymałości  $G/24$  dla stopów aluminium przy wielkości ziarna powyżej 100 nm, a w przypadku czystego aluminium przy ok. 30 nm. Jest to sprzeczne z uzyskiwanymi wynikami badań, co sugeruje, że przebieg zależności Halla-Petcha w zakresie nanometrycznym jest odmienny. Dla ziarna w zakresie od 100 nm do ok. 10 nm nadal obserwuje się silny wzrost wytrzymałości, jednak przy spadku plastyczności [19]. Przy wielkości ziarna poniżej 10 nm przebieg właściwości mechanicznych ma odwrócony trend, czego efektem jest spadek umocnienia (rys. 2).

W świetle aktualnych wyników badań rozdrobnienie mikrostruktury do wielkości poniżej 10 nm wydaje się być niecelowe z uwagi na tendencję spadkową naprężenia płynięcia, a co ważniejsze wykazywanie przez te materiały niewielkiej podatności na wydłużenie. W związku z powyższym bardziej interesujące są materiały charakteryzujące się ultradrobnokrystaliczną i nanometryczną wielkością ziarna, tzn. od 1 μm do 100 nm, ze względu na możliwość uzyskiwania wysokich wartości naprężenia uplastyczniającego, przy jednoczesnym zachowaniu dobrej plastyczności.



Rys. 3. Ekstrapolacja zależności Halla-Petcha dla aluminium i jego stopów do obszaru submikronowego i nanometrycznego [20]

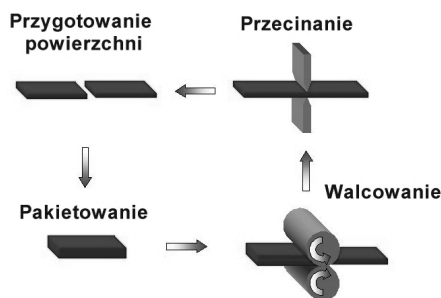
## 4. Metody intensywnych odkształceń plastycznych

Metody intensywnych odkształceń plastycznych, rozwijane od końca XX wieku, polegają na zadawaniu bardzo dużych deformacji plastycznych w zakresie temperatur poniżej temperatury rekryystalizacji. Zaletą większości tych procesów jest uzyskiwanie odkształceń rzędu kilkuset procent bez istotnej zmiany geometrii oraz, w większości przypadków, wymiarów elementu.

Spośród wielu technik uzyskiwania intensywnych odkształceń plastycznych najczęściej stosowane to akumulacyjne walcowanie pakietowe (*Accumulative Roll Bonding – ARB*) i wyciskanie przez kanał kątowy (*Equal Channel Angular Pressing – ECAP*), które dokładniej przedstawiono w poniższych podrozdziałach. Ponadto wymienić również należy takie techniki, jak: skręcanie pod wysokim ciśnieniem (*High Press Torsion – HPT*), wyciskanie hydrostatyczne, cykliczne wyciskanie ściskające (*Cyclic Extrusion Compression – CEC*), wielokrotne przekuwanie (*Multiple Forging – MF* lub *Multi-Axial Compressions/Forgings – MAC/F*), ciągłe fałdowanie i zginanie (*Continuous Corrugation and Bending – CCB*), ciągłe wyginanie i prostowanie (*Repetitive Corrugation and Straightening – RCS*) i inne.

### 4.1. Akumulacyjne walcowanie pakietowe

Istotą techniki ARB jest wykorzystanie jednej z podstawowych metod kształtowania metalowych wyrobów płaskich, jaką jest walcowanie. Z uwagi na ograniczenia stopnia deformacji związanego ze zmianą przekroju poprzecznego blach w trakcie tradycyjnego walcowania, w latach 90. XX w. grupa japońskich naukowców opracowała i opatentowała [21, 22] metodę akumulacyjnego walcowania pakietowego, schematycznie przedstawioną na rys. 4. Polega ona na walcowaniu zgniotem 50% dwóch blach złożonych w pakiet, które następnie, po przecięciu na dwie części, składa się ponownie w pakiet i poddaje kolejnym cyklom walcowania. Proces ten teoretycznie może być prowadzony bez ograniczeń, umożliwiając tym samym uzyskanie bardzo dużych stopni odkształcenia całkowitego.



Rys. 4. Schemat procesu akumulacyjnego walcowania pakietowego [21]

W technice ARB istotną rolę odgrywa właściwe przygotowanie powierzchni stykających się blach oraz odpowiedni dobór parametrów walcowania, tj. temperatury i czasu wstępnego nagrzewania oraz szybkości odkształcania. W zależności od rodzaju materiału odkształcanego metodą ARB, niekiedy wskazane jest prowadzenie procesu w podwyższonych temperaturach, jednak poniżej temperatury rekrytalizacji. Wstępne nagrzewanie pakietu oraz odpowiedni proces ich przygotowania są koniecznością uzyskania właściwego zespolenia blach w wyniku połączenia adhezyjnego i dyfuzyjnego.

Zaletą tej metody jest wykorzystywanie tradycyjnej walcarki, bez konieczności stosowania dodatkowych skomplikowanych urządzeń. Problem w procesie akumulacyjnego walcowania pakietowego może stanowić zbyt szybkie umacnianie się materiału, prowadzące do zarodkowania i rozprzestrzeniania się pęknięcia, a w konsekwencji zniszczenia materiału. Właściwy dobór parametrów walcowania, temperatury wstępnego nagrzewania oraz odpowiednie przygotowanie powierzchni blach, pozwala na wyeliminowanie problemów związanych z tworzeniem się pęknięć oraz rozwarstwianiem się łączonych powierzchni.

Teoretycznie nieograniczona możliwość prowadzenia procesu ARB, wynikająca ze stosowania 50% zgniotu, pozwala osiągać bardzo duże stopnie odkształcenia. Zgniot całkowity po  $n$ -cyklach wynosi (2) [21]:

$$z_n = 1 - \frac{1}{2^n} \cdot 100\% , \quad (2)$$

natomiast odkształcenie zastępcze  $\varepsilon_{z(n)}$  można przedstawić zależnością (3) [21]:

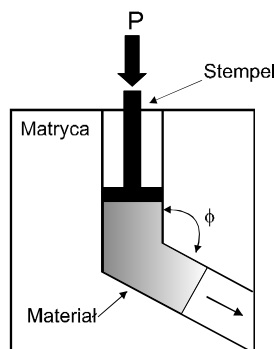
$$\varepsilon_{z(n)} = \left[ \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \ln \left( \frac{1}{2} \right) \right] \cdot n = 0.8 \cdot n \quad (3)$$

W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie metodą akumulacyjnego walcowania pakietowego, o czym świadczy znaczna liczba publikacji, podejmujących tę problematykę m.in. [22–25]. Wiąże się to zapewne ze stosunkowo prostym mechanizmem zadawania intensywnego odkształcenia plastycznego w wyrobach płaskich. Interesującym zastosowaniem tej metody może być tworzenie kompozytów metalowych połączone z rozdrobnieniem struktury [26–28].



## 4.2. Wyciskanie przez kanał kątowy

Drugą techniką intensywnych odkształceń plastycznych, bardzo dobrze poznaną i udokumentowaną licznymi badaniami, jest wyciskanie przez kanał kątowy (*Equal Channel Angular Pressing* – ECAP), metoda opatentowana przez Segala w roku 1977 [29, 30]. Proces ten polega na przeciskaniu materiału przez matrycę kątową o różnym przekroju (np. kwadratowym, okrągłym) oraz o różnym kącie nachylenia ścian kanału (od 90 do teoretycznie 180°) (rys. 5).



Rys. 5. Schemat urządzenia do procesu wyciskania przez kanał kątowy [37]

Wielkość odkształcenia zastępczego  $\epsilon_{z(n)}$  wyciskanego materiału (w przypadku kanału o przekroju kwadratowym) dla  $n$ -cykli obliczyć można z wyrażenia (4) [37]:

$$\epsilon_{z(n)} = n \cdot \frac{2 \cdot \operatorname{ctg} \left( \frac{\phi}{2} + \frac{\psi}{2} \right) + \psi \cdot \sin^{-1} \left( \frac{\phi}{2} + \frac{\psi}{2} \right)}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

gdzie:

$\phi$  – kąt wewnętrzny,

$\psi$  – kąt zewnętrzny.

W przypadku  $\phi = 90^\circ$  odkształcenie zastępcze wynosi:

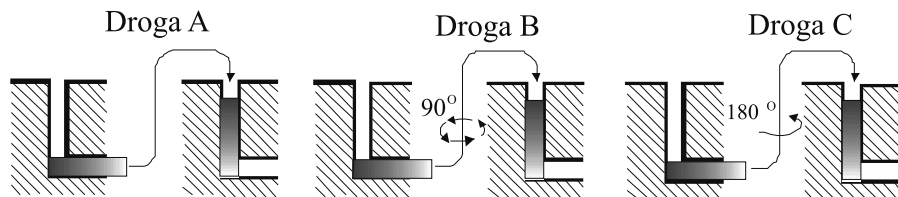
$$\epsilon_{z(n)} = n \cdot 0,5922 \quad (5)$$

a dla  $\phi = 120^\circ$ :

$$\epsilon_{z(n)} = n \cdot 0,9069 \quad (6)$$

W metodzie ECAP można wyróżnić następujące sposoby wyciskania materiału przez kanał kątowy, tzw. drogi odkształcenia (rys. 6) [31]:

- droga A – bez stosowania obrotu po każdym cyklu,
- droga B – po każdym cyklu próbka jest obracana o kąt 90°; wyróżnia się drogę B<sub>A</sub>, jeśli obrót następuje naprzemiennie zgodnie i przeciwnie do ruchu wskazówek zegara,



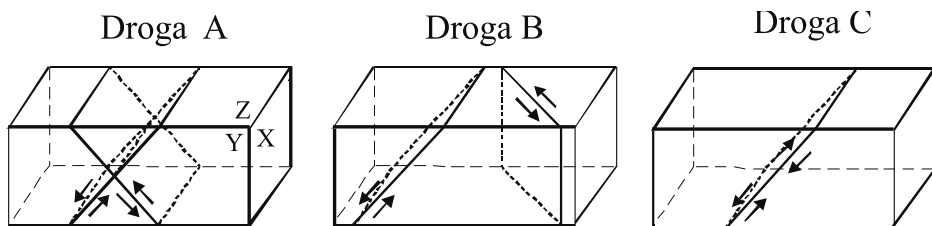
Rys. 6. Sposoby wyciskania materiału przez matrycę kątową [31]

oraz drogę B<sub>C</sub>, jeśli przy obrocie o kąt 90° zachowany jest kierunek zgodny z ruchem wskazówek zegara (dookoła osi wzdłużnej próbki),

- droga C – po każdym cyklu próbka jest obracana o kąt 180°.

W procesie ECAP odkształcenie materiału jest realizowane drogą czystego ścinania, co wykazano w wielu pracach, np. [32, 33]. W zależności od drogi deformacji procesy ścinania zachodzące w materiale mają odmienny charakter. W przypadku odkształcenia sposobem A dla matrycy o kącie nachylenia ścian kanału  $\phi = 90^\circ$  ścinanie zachodzi w dwóch prostopadłych do siebie płaszczyznach (rys. 7a). Zastosowanie odkształcenia według drogi B powoduje przecięcie się płaszczyzn ścinania pod kątem 60° (rys. 7b), natomiast w przypadku sposobu C płaszczyzna ścinania nie ulega zmianie (rys. 7c). Jak wykazały badania [15, 34], najefektywniejszy w rozdrobieniu ziarna jest sposób B, przy kącie nachylenia kanału matrycy  $\phi = 90^\circ$ .

Podstawową zaletą procesu wyciskania przez kanał kątowy jest możliwość uzyskiwania dużych odkształceń plastycznych w materiałach litych o znacznych wymiarach przekroju poprzecznego. Przykładem mogą być wyniki badań przedstawione w pracy [35], gdzie otrzymywano próbki o boku kwadratu wynoszącym nawet 100 mm. Należy zaznaczyć, że rozmiar próbki odkształcanej w kanale kątowym nie miał istotnego wpływu na poziom uzyskiwanych własności mechanicznych.



Rys. 7. Kierunki ścinania podczas wyciskania w metodzie ECAP według różnych schematów odkształcenia [31]

Pomimo znacznych rozmiarów próbek uzyskiwanych drogą wyciskania przez kanał kątowy, pojawiają się duże trudności z zachowaniem ciągłości procesu. Dlatego też od szeregu lat próbuje się wprowadzić modyfikacje mające na celu wdrożenie ich do zastosowań przemysłowych [35]. Metody te polegają na zastosowaniu systemów wprowadzających i wyprowadzających materiał z matrycy.

## 5. Mechanizmy kształtowania struktury w procesach intensywnego odkształcenia plastycznego

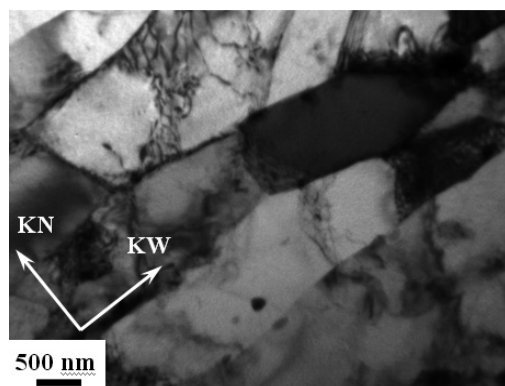
Obróbka plastyczna należy do jednej z najstarszych metod kształtowania właściwości wyrobów metalowych oraz nadawania im pożądanego kształtu i wymiarów. Przez wieki proces ten ewoluował, a jego rozwój połączony był z odkrywaniem zjawisk zachodzących w strukturze, które zaczęto badać i rozumieć na początku XX wieku.

Podstawowym celem obróbki plastycznej (OP) i obróbki cieplno-plastycznej (OCP) jest nie tylko zmiana kształtu wyrobu lub półwyrobu, ale i takie przekształcenie (rozdrobnienie) mikrostruktury, które w konsekwencji prowadzi do wzrostu granicy plastyczności i odporności na pękanie, przy zachowaniu właściwości plastycznych na relatywnie wysokim poziomie. Stosowane dzisiaj tradycyjne technologie OP i OCP mają swoje ograniczenia związane ze stopniem rozdrobnienia mikrostruktury.

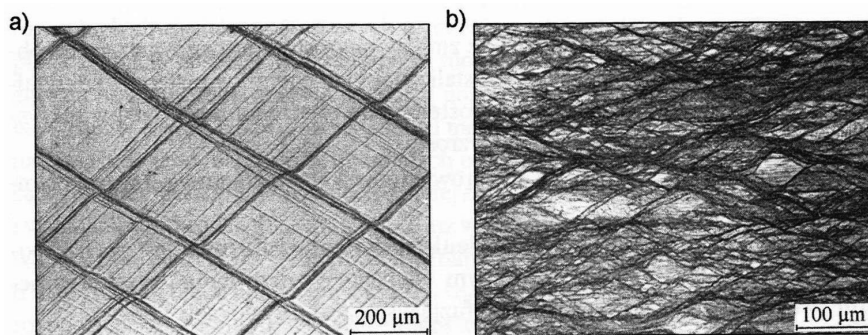
Mechanizmy prowadzące do rozdrobnienia struktury w procesach SPD wykazują jedynie częściowe podobieństwo z tymi, jakie są obserwowane w konwencjonalnych technikach, gdzie wykorzystuje się zjawisko zgniotu połączonego z rekrytalizacją i/lub przemianami fazowymi. Przyjmuje się, że istotną rolę w procesach SPD odgrywa mechanizm ścinania, powodujący fragmentację wydłużonych subziaren i wzrost kąta dezorientacji pomiędzy nimi, co w konsekwencji prowadzi do rozdrobnienia struktury [36]. Ponadto na wielkość finalnie uzyskiwanego ziarna wpływają parametry technologiczne prowadzonego procesu odkształcenia, tj. stopień, charakter, szybkość i temperatura odkształcenia, energia błędu ułożenia oraz budowa fazowa materiału [39].

Pomimo przeprowadzenia licznych badań [36, 39, 40–42] wciąż nie opracowano zadowalającego modelu opisującego proces rozdrobnienia mikrostruktury w metodach intensywnych odkształceń plastycznych. Jednym z najistotniejszych czynników wpływających na taki stan rzeczy jest bardzo złożony charakter tych procesów. Wynika on w głównej mierze z faktu, że na końcową wielkość ziarna wpływa wiele czynników. Obecnie zakłada się, że za efekt rozdrobnienia mikrostruktury odpowiedzialnych jest kilka procesów [40–42]:

- fragmentacja struktury dyslokacyjnej prowadząca do utworzenia podstruktury komórkowej (rys. 8),
- przecinanie się pasm ścinania (rys. 9),
- lokalnie zachodzące procesy zdrowienia i rekrytalizacji dynamicznej (rys. 10).

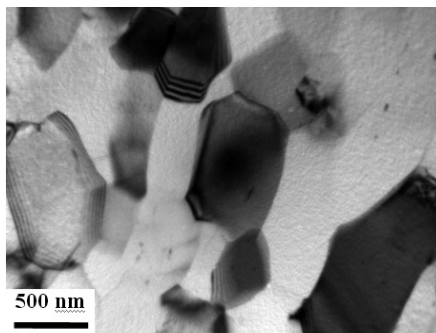


Rys. 8. Mikrostruktura stopu AA1200 po 1-cyklu ARB, odkształconego w temperaturze otoczenia; widoczne sploty dyslokacyjne oraz wydłużone w kierunku walcowania podziarna, TEM



Rys. 9. Przecinające się pasma ścinania w stopie CuAl5; a) próbka odkształcona 58%, b) próbka odkształcona 85%, mikroskopia świetlna [43]

Rys. 10. Mikrostruktura stopu AA1200 po 9-cyklu ARB, odkształconego w temperaturze otoczenia; widoczne obszary zarówno wydłużonych w kierunku walcowania oraz zdrowionych podziarn, TEM



Czynnikiem bardzo silnie wpływającym na wielkość ziarna jest stopień odkształcenia, tzw. odkształcenie skumulowane. Wraz ze wzrostem stopnia deformacji rośnie gęstość dyslokacji, którą można określić na podstawie równania (7) przedstawionego przez Hahna [44], przy założeniu, że szybkość odkształcania zależy zarówno od prędkości ruchu dyslokacji i szybkości ich generowania [3]:

$$\rho = \rho_0 + C\varepsilon^a \quad (7)$$

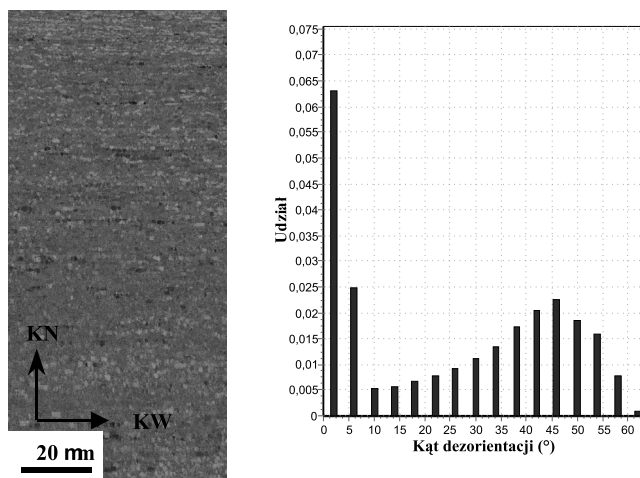
gdzie:

- $\rho$  – gęstość dyslokacji,
- $\rho_0$  – początkowa gęstość dyslokacji,
- $\varepsilon$  – stopień odkształcenia,
- $C$  i  $a$  – stałe doświadczalne,
- $\rho_0 = \rho$  gdy  $\varepsilon = 0$  – odpowiada gęstości dyslokacji metalu po procesie wyżarzania.

Podczas zadawania dużych deformacji plastycznych, po przekroczeniu pewnej krytycznej wartości odkształcenia, obserwowany jest efekt ustabilizowania się właściwości praktycznie na stałym poziomie. Zwiększanie stopnia deformacji powyżej tej wartości nie przynosi efektów w postaci przyrostu właściwości mechanicznych. Naturę tego zjawiska interpretuje się dwojako. Z jednej strony przyczyną takiego stanu rzeczy upatruje się w uzyskaniu pewnego

stanu równowagi pomiędzy procesami prowadzącymi do wzrostu gęstości dyslokacji a procesami odnowy struktury, będącymi następstwem zdrowienia i rekrytalizacji dynamicznej [45, 46]. Inną koncepcję zaproponowano w pracach [41, 47], w których przyczynę ustabilizowania właściwości tłumaczy się intensywną lokalizacją odkształcenia w postaci pasm ścinania połączoną z procesami „odnowy” struktury.

Pierwsza interpretacja wyjaśnia sposób tworzenia równoosiowej struktury w zakresie dużych stopni odkształcenia w podwyższonych temperaturach, jednak trudno za pomocą tego mechanizmu opisać powstawanie takiej struktury w temperaturze pokojowej. Zakłada się, że wraz ze wzrostem stopnia odkształcenia rośnie gęstość dyslokacji, na skutek czego następuje generowanie i przemieszczanie się splotów dyslokacyjnych i ich lokowanie na granicach ziaren [3, 39]. Prowadzi to do wykształcenia się komórkowej struktury dyslokacyjnej, która przekształca się w podziarna o rosnącym kącie dezorientacji (rys. 11). Wzrost kąta dezorientacji związany jest ze zjawiskiem koalescencji podziaren, polegającym na zaniku granic ziaren małego kąta, powiązanego z procesem wspinania się dyslokacji (rys. 12) [3].

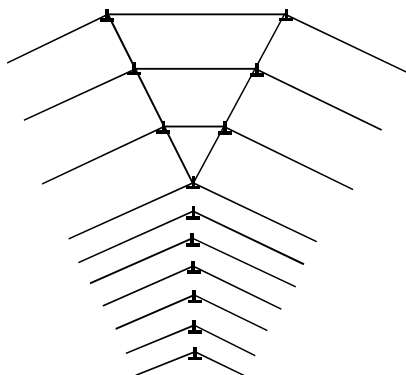


Rys. 11. Analiza EBSD stopu AA1200 po 6-cyklach ARB, odkształconego w temperaturze otoczenia: a) mapa orientacji silnie rozdrobnionej mikrostruktury, b) rozkład kąta dezorientacji granic ziaren

W trakcie odkształcania plastycznego znaczna część energii jest zamieniana na ciepło, co powoduje dodatkowy wzrost temperatury. W przypadku niektórych materiałów, np. czystego aluminium, może to prowadzić do aktywowania procesów zdrowienia, a nawet rekrytalizacji dynamicznej. Powoduje to zmniejszanie gęstości dyslokacji w splotach, spadek umocnienia oraz wzrost powierzchni ziaren. Stąd też temperatura jest kolejnym bardzo istotnym czynnikiem, wpływającym na kształtowanie wielkości ziarna w procesach intensywnych odkształceń plastycznych.

W przypadku aktywowania procesów zdrowienia dynamicznego, w zakresie temperatur przeróbki niższych od  $0,4T_{top}$ , podstawowym mechanizmem jest poślizg poprzeczny, umożliwiający omijanie przeszkód przez zmianę płaszczyzny poślizgu dyslokacji o składowych śrubowych. Przy niedużych prędkościach odkształcenia tworzące struktury komórkowe są

równoosiowe, a ze wzrostem szybkości odkształcenia obserwuje się wydłużanie komórek w kierunku płynięcia materiału prowadzące do powstawania podziaren. W zależności od temperatury oraz stopnia deformacji wydłużone podziarna mogą ulegać repoligonizacji, przekształcając się w równoosiowe ziarna [3].



Rys. 12. Schemat wzrostu kąta dezorientacji granic podziaren w wyniku procesu koalescencji [3]

Dalsze podwyższanie temperatury może inicjować procesy rekrytalizacji dynamicznej. W obszarach o krytycznej gęstości dyslokacji rozpoczyna się rekrytalizacja dynamiczna, polegająca na przesuwaniu się frontów rekrytalizacji (granic ziaren dużego kąta) absorbujących dyslokacje utworzone w wyniku odkształcenia plastycznego. Proces ten ma charakter cykliczny, gdyż za frontem rekrytalizacji w wyniku odkształcenia plastycznego w zrekrystalizowanym ziarnie pojawiają się nowe układy dyslokacji. Po osiągnięciu krytycznej gęstości dyslokacji rozpoczyna się powtórnie proces rekrytalizacji dynamicznej.

Wielkość ziarna utworzonego w wyniku zachodzącej rekrytalizacji dynamicznej jest funkcją rozmiaru mikrostruktury wyjściowej, stopnia i szybkości odkształcenia oraz temperatury [48]. Jednak w przypadku, gdy zdrowienie dynamiczne przebiega bardzo intensywnie proces rekrytalizacji dynamicznej nie zachodzi [3]. Podczas zdrowienia dynamicznego w zakresie dużych odkształceń plastycznych w materiałach o dużej EBU dyslokacje mogą ulegać reorganizacji i lokować się na granicach subziaren, co prowadzi do wzrostu ich kąta dezorientacji [39].

Tworzenie się równoosiowej podstruktury komórkowej z rosnącym kątem dezorientacji w podwyższonych temperaturach można wytłumaczyć mechanizmem odnowy struktury w wyniku zachodzenia zjawisk dynamicznego zdrowienia lub dynamicznej rekrytalizacji. Jednak mechanizm ten wydaje się mało prawdopodobny w przypadku dużych odkształceń prowadzonych w temperaturze pokojowej.

W pracy [41] stwierdzono, że mechanizmem odpowiedzialnym za tworzenie równoosiowej substruktury jest fragmentacja wydłużonych ziaren, przez równomiernie rozmieszczone w osnowie pasm ścinania, prowadząca do powstania tzw. *substruktury szachownicy*, która w wyniku procesów zdrowienia tworzy równoosiowe subziarna.



Pierwsze udokumentowane wzmianki, dotyczące występowania w materiale odkształconym pasm ścinania, zostały przedstawione przez Adcocka w 1922 roku [49]. Pomimo licznych badań proces tworzenia się pasm ścinania nie został dotychczas zadowalająco wyjaśniony. W literaturze istnieją silne kontrowersje, co do genezy ich tworzenia się. W pracach [41,50] stwierdzono, że mechanizm tworzenia się pasm ścinania jest silnie uzależniony od sposobu odkształcenia metalu, ale ich formowanie związane jest z niekrytalograficznym poślizgiem dyslokacji. Jednakże takie podejście sprzeczne jest z wynikami badań zmian orientacji w nano- i mikroskali z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (*Transmission Electron Microscope* – TEM) i skaningowej mikroskopii elektronowej (*Scanning Electron Microscop* – SEM). Pokazują one, że formowanie się pasm ścinania w metalach o sieci RSC (regularnej ściennie centrowanej) związane jest z poślizgiem dyslokacyjnym na płaszczyznach  $\{111\}$  i w kierunkach  $\langle 110 \rangle$ , a więc natura tego procesu ma charakter typowo krytalograficzny. Proces powstawania pasm poprzedzony jest formowaniem się lokalnych ugięć (przez formowanie się pasm ugięć) [51, 52] i silnie uzależniony jest od aktualnego stanu anizotropii wytworzonej wcześniej struktury warstwowej [53–55].

Energia błędu ułożenia istotnie wpływa na formowanie się pasm ścinania. W metalach i stopach o sieci RSC w zależności od EBU wyróżnia się pasma ścinania typu miedzi i mosiądzu. Za wartość graniczną EBU przyjmuje się  $40 \text{ mJ/m}^2$  [56].

Pasma ścinania typu miedzi są obserwowane w metalach o średniej i dużej EBU, w których podczas dużych odkształceń wytwarza się charakterystyczna dyslokacyjna struktura wydłużonych komórek – *mikropasm* [53, 57]. W przypadku materiałów o małej EBU obserwuje się pasma ścinania typu mosiądzu, w których proces powstawania jest silnie uzależniony od wytworzonej uprzednio warstwowej struktury bliźniaków odkształcenia [56].

Czynnikiem istotnie wpływającym na tworzenie się w materiale mikropasm i pasm ścinania jest zmiana drogi odkształcenia [58, 59]. Ponadto uważa się, że pasma ścinania, jako miejsca o dużej energii zgmagazynowanej, odgrywają istotną rolę w formowaniu obszarów o dużej dezorientacji ( $>15^\circ$ ) [53], a zatem stanowią miejsca uprzywilejowanego zarodkowania nowych ziaren w procesie rekrytalizacji.

Fakt występowania odmiennych koncepcji, dotyczących mechanizmów prowadzących do rozdrobnienia mikrostruktury w procesach intensywnych odkształceń plastycznych, jest wynikiem zależności przebiegu tego procesu od bardzo wielu czynników, takich jak typ sieci, EBU, liczba aktywnych systemów, temperatura oraz stopień i sposób odkształcenia.

Jednak pomimo różnic w teoriach wyjaśniających tworzenie pasm ścinania, istnieje zgodny pogląd, że płynięcie metalu prowadzące do lokalizacji odkształcenia głównie w postaci pasm ścinania, jest ważnym mechanizmem odpowiedzialnym za silne rozdrobnienie mikrostruktury w zakresie dużych odkształceń plastycznych [41, 53].

## 6. Podsumowanie

Rozdrobnienie mikrostruktury należy do najefektywniejszego sposobu kształtowania wysokich właściwości mechanicznych tradycyjnych materiałów polikrytalicznych o wielkości ziarna powyżej  $1 \mu\text{m}$ . Do chwili obecnej opracowano i testuje się wiele technik zadawania dużych odkształceń, spośród których ECAP i ARB, można zastosować w warunkach przemysłowych, z uwagi na możliwość otrzymywania materiałów o dużych objętościach. W metodzie ECAP lub ciągłym procesie ECAE materiał poddawany jest silnej deformacji



w wyniku procesu ścinania zachodzącego podczas wyciskania przez matrycę kątową. Efekt rozdrobnienia mikrostruktury jest uzależniony od sposobu przeprowadzania procesu, a najefektywniejsze jest zastosowanie drogi odkształcenia typu B, gdzie płaszczyzny ścinania w kolejnych cyklach przecinają się pod kątem  $60^\circ$  dla kąta nachylenia ścian kanału  $\phi$  wynoszącego  $90^\circ$ .

Innym obiecującym procesem intensywnych odkształceń plastycznych jest akumulacyjne walcowanie pakietowe. W metodzie tej, w wyniku walcowania dwóch arkuszy blach zgniotem wynoszącym 50%, otrzymuje się zespolony arkusz blachy o grubości początkowej. Należy podkreślić, że technika ta charakteryzuje się możliwością zadawania dużych odkształceń skumulowanych oraz pozwala na otrzymanie gotowego półwyrobu w postaci blachy.

Ideą technik intensywnych odkształceń plastycznych jest otrzymanie bardzo drobnego, w miarę równoosiowego ziarna o wielkości poniżej 100 nm. W zależności od rodzaju materiału i jego EBU, typu sieci oraz sposobu odkształcenia i temperatury, w której przeprowadza się procesy SPD, mechanizmy prowadzące do rozdrobnienia struktury mogą być odmienne.

Aktualny stan wiedzy sugeruje, iż w przypadku prowadzenia procesu intensywnego odkształcenia plastycznego w temperaturze pokojowej, szczególnie w materiałach charakteryzujących się niską EBU, dominującym mechanizmem jest lokalizacja odkształcenia w postaci pasm ścinania, prowadząca do silnej fragmentacji struktury. Niewielki wzrost temperatury w trakcie tych procesów może prowadzić do wystąpienia efektów „odnowy” struktury, wzrostu kąta dezorientacji granic ziaren i utworzenia równoosiowej podstruktury. W przypadku materiałów o średniej i dużej EBU zakłada się, że proces rozdrobnienia mikrostruktury, w trakcie kumulowania odkształcenia plastycznego, jest wynikiem wytworzenia splotów dyslokacyjnych, które ulegając przegrupowaniu tworzą strukturę komórkową, prowadzącą do fragmentacji ziarna pierwotnego. Uaktywnienie się w tym samym czasie procesów zdrowienia dynamicznego powoduje wytworzenie się podstruktury o rosnącym stopniu dezorientacji granic ziaren.

Metody intensywnych odkształceń plastycznych wnoszą istotny wkład w wytwarzanie materiałów o ultradrobnokrystalicznej i nanometrycznej strukturze oraz umożliwiają uzyskanie materiałów, charakteryzujących się wysokimi właściwościami mechanicznymi, jak również pozwalają na zwiększanie szybkości odkształcenia i obniżenie temperatury w efekcie nadplastyczności. Korzyści płynące z zastosowania metod SPD, w porównaniu z innymi technikami otrzymywania struktur nanometrycznych, wynikają z dużej prostoty tych technik oraz możliwości przetwarzania materiałów litych. Materiały wytwarzane technikami intensywnych odkształceń plastycznych, dzięki swoim unikalnym właściwościom mogą być wykorzystywane w przemyśle lotniczym czy motoryzacyjnym. Ograniczenie masy konstrukcji przez zastosowanie materiału o wyższych własnościach mechanicznych pozwoli na zmniejszenie zapotrzebowania energetycznego, a dzięki temu ograniczy emisję szkodliwych substancji do atmosfery, co ma istotne znaczenie w przypadku przemysłu motoryzacyjnego i lotniczego.

## Literatura

- [1] Hall E.O., Proc. Phys. Soc. London 643, 1951, 747.
- [2] Petch N.J., J. Iron Steel Inst., 174, London 1953, 25.
- [3] Adamczyk J., *Odkształcenie plastyczne, umocnienie i pękanie*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [4] Jurczyk M., *Nanomateriały. Wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2001.
- [5] Feynman R., *There's plenty of room at the bottom – an invitation to enter a new field of physics*, Engineering & Science, February issue, 1960.
- [6] Gleiter H., Progr. Mat. Sci. 33, 1989, 223.
- [7] Swygenhoven H.V., Weertman J.R., Perface/Scr. Mater. 49, 2003, 625.
- [8] Cheng S., Spencer J.A., Milligan W.W., Acta Mater. 52, 2003, 4504.
- [9] Bojar Z., Józwick P., Bystrzycki J., Inżynieria Materiałowa 4, 2005, 179.
- [10] Pakieła Z., Inżynieria Materiałowa 4, 2005, 175.
- [11] Gell M., Nanostructured Materials 6, 1995, 997.
- [12] Kumar K.S., Swygenhoven H.V., Suresh S., Acta Mater. 51, 2003, 5743.
- [13] Witkin D., Lee Z., Rodriguez R., Nutt S., Lavernia E.J., Scr. Mater. 49, 2003, 297.
- [14] Hayes R.W., Witkin D., Zhou F., Lavernia E. J., Acta Mater. 52, 2004, 4259.
- [15] Furukawa M., Iwahashi Y., Horita Z., Nemoto M., Langdon T.G., Mater. Sci. Eng. A257, 1998, 328.
- [16] Hansen N., Scr. Mater. 51, 2004, 801.
- [17] Wyrzykowski J.W., Pleszakow E., Sieniawski J., *Odkształcenie i pękanie metali*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1999.
- [18] Wang Z.C., Pramgnell P.B., Mater. Sci. Eng. A328, 2002, 87.
- [19] Dollar M., Dollar A., Journal of Materials Processing Technology 157–158, 2004, 491.
- [20] Dybiec H., Inżynieria Materiałowa 4, 2005, 164.
- [21] Saito, Y., Utsunomiya H., Tsuji N. and Sakai, T., Japanese Patent.
- [22] Saito Y., Utsunomiya H., Tsuji N., Sakai T., 23 Acta Mater. 47, 1999, 579.
- [23] Tsuji N., Iwata T., Sato M., Fujimoto S., Minamino Y., Science and Technology of Advanced Materials 5, 2004, 173.
- [24] Kim H.W., Kang S.B., Tsuji N., Minamino Y., Acta Mater. 53, 2005, 1737.
- [25] Slamova M., Homola P., Karlik M., Mater. Sci. Eng. A462, 2007, 106.
- [26] Chen M.C., Hsieh H.C., Wu W., Journal of Alloys and Compounds 416, 2006, 169.
- [27] Min G., Lee J.M., Kang S.B., Kim H.W., Materials Letters 60, 2006, 3255.
- [28] Eizadjou M., Talachi A.K., Manesh H.D., Shahabi H.S., Janghorban K., Composites Science and Technology 68, 2008, 2003.
- [29] Segal V.M., USSR Patent No. 575892, 1977.
- [30] Segal V.M., Reznikov V.I., Drobyshevskiy A.D., Kopylov V.I., Russian Metall. 1, 1981, 99.
- [31] Iwahashi Y., Horita Z., Nemoto M., Langdon T.G., Acta Mater 46, 1998, 1589.
- [32] Segal V.M., Mater. Sci. Eng. A197, 1995, 157.
- [33] Iwahashi Y., Horita Z., Nemoto M., Langdon T.G., Acta Mater. 45, 1997, 4733.
- [34] Nakashima K., Horita Z., Nemoto M., Langdon T.G., Acta Mater. 46, 1998, 1589.

- [35] Srinivasan R., Chaudhury P. K., Cherukuri B., Han Q., Swenson D., Gros P., *Continuous Severe Plastic Deformation Processing of Aluminum Alloys*, Final Technical Report, June 30, 2006.
- [36] Alexandrov I.V., Zhu Y.T., Lowe T.C., Islamgaliev R.K., Valiev R. Z., *Nanostructured Materials* 10, 1998, 45.
- [37] Saito Y., Tsuji N., Utsunomiya H., Sakai T., Hong R. G., *Scr. Mater.* 39, 1221-1227.
- [38] Valiev R.Z., Ismagaliev R.K., Alexandrov I.V., *Progress in Materials Science* 45, 2000, 103.
- [39] Lewandowska M., *Kształtowanie mikrostruktury i właściwości stopów aluminium metodą wyciskania hydrostatycznego*, *Prace Naukowe Inżynieria Materiałowa* z. 19, 2006.
- [40] *Mechanical behaviour of materials under pressure*, red. H. Li, D. Pugh, Elsevier Publ. Co. Ltd., Amsterdam 1970.
- [41] Richert M., *Strukturalne i mechaniczne skutki lokalizacji odkształcenia w Al99.992 i AlMg5 w zakresie dużych odkształceń*, Wydawnictwo AGH, Kraków 1995.
- [42] Humphreys F.J., *Acta Mater.* 45, 1997, 4231.
- [43] Blicharski M., *Odształcenie i pękanie*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2002.
- [44] Hahn G.T., *Acta Mater.* 10, 1962, 727.
- [45] Rigney D.A., Divakar R., Kuo S.M., *Scr. Mater.* 27, 1992, 975.
- [46] Argon A.S., Hansen P., *Acta Mater.* 41, 1993, 3289.
- [47] Korbel A., *Journal of the Mechanical Behaviour of Materials* 4, 1992, 61.
- [48] Błaż L., *Dynamiczne procesy strukturalne w metalach i stopach*, Wydawnictwo AGH, Kraków 1998.
- [49] Adcock F., *Journal Institute of Metals* 27, 1922, 73.
- [50] Korbel A., *Scr. Mater.* 24, 1990, 1229.
- [51] Jasieński Z., Baudin T., Penelle R., Piątkowski A., *Materiale Science Forum* 157-162, 1994, 1237.
- [52] Jasieński Z., Baudin T., Piątkowski A., Penelle R., *Scr. Mater.* 35, 1996, 397.
- [53] Paul H., *Tekturowe uwarunkowania procesu rekrytalizacji pierwotnej w metalach o sieci Al*, Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polska Akademia Nauk, Kraków 2002.
- [54] Paul H., Morawiec A., Bouzy E., Funderberger J.J., Piątkowski A., *Metallurgical & Material Transactions* 35A 12, 2004, 3775.
- [55] Paul H., Driver J.H., Maurice C., Piątkowski A., *Acta Mater.* 55, 2007, 575.
- [56] Smallman G.E., Green D., *Acta Mater.* 12, 1964, 45.
- [57] Wagner P., Engler O., Lucke K., *Acta Mater.* 43, 1995, 3799.
- [58] Korbel A., Richert M., Wołoch J., *Mat. Konf. Komitetu Metalurgii PAN, Metal Forming'93*, Krynica 1993, 69.
- [59] Dobrzański F., *Archives of Metallurgy* 39, 1994, 209.



# CZEŚĆ 3



DARIUSZ MIERZWIŃSKI, RYSZARD MOSZUMAŃSKI

## RECYKLING I PRZETWÓRSTWO ODPADÓW Z OLEJÓW TECHNOLOGICZNYCH

---

### RECYCLING AND PROCESSING OF WASTE TECHNOLOGICAL OILS

#### Streszczenie

Zanieczyszczony olej ma postać stabilnej dyspersji, której fazą ciągłą jest olej, natomiast fazę dyspersyjną stanowią opiłki i pył metalowy. Po odwirowaniu i dekantacji olej taki nadaje się do ponownego zastosowania, jednakże w zależności od potrzeb może zostać także przefiltrowany w celu dalszego oczyszczenia. Wybór odpowiedniej technologii przetwarzania odpadów z olejów technologicznych oraz możliwości zastosowania agregatów oczyszczających pozwalają na ich zastosowanie w zakładach o zróżnicowanej wielkości produkcji. Technologia ma ogromne znaczenie w ograniczeniu kosztów produkcji przy stałym wzroście cen produktów oleju mineralnego i wzrostu kosztów utylizacji.

*Słowa kluczowe: oleje, recykling, filtrowanie*

#### Abstract

Contaminated oil has the form of stable dispersion, which continuous phase is oil, and dispersion phase are metal filings and dust. After centrifugation and decanting processes, oil is suitable for re-use, however, depending on the needs, it can be also filtered for further purification. Adoption of appropriate processing technology of waste oil technology and the possibility of application of the purification units allows using it in factories of various size production. Technology is very important in reducing the cost of production with the increasing cost of mineral oil products and increase of the cost of disposal.

*Keywords: oils, recycling, filtration*



## 1. Wstęp

Oleje smarowe to oleje otrzymywane z olejów bazowych w rezultacie zmieszania olejów bazowych z dodatkami uszlachetniającymi, w procesie zwanym blendowaniem (blendingiem). Oleje smarowe są końcowym wyrobem rafinerii lub zakładów zwanych blendowniami. Są to oleje gotowe do stosowania.

Substancje wprowadzane do olejów bazowych (dodatki uszlachetniające) mają za zadanie takie zmodyfikowanie ich właściwości, aby gotowy olej smarowy spełniał wszystkie wymagania konstruktorów smarowanych urządzeń mechanicznych. Wprowadzane substancje nie powinny przy tym zwiększać zagrożeń środowiska, które stwarza gotowy produkt. Można wyróżnić dwie podstawowe grupy klasyfikacji olejów smarowych, które przedstawiono w tab. 1 [1, 2].

Tabela 1

Systemy klasyfikacyjne olejów smarowych [1, 2]

Klasyfikacja lepkościowa	Klasyfikacje jakościowe
Oleje silnikowe SAE J300APR97	Oleje silnikowe ACEA – klasyfikacja europejska API – cywilna klasyfikacja amerykańska
Oleje przekładniowe samochodowe SAE J306OCT91	MIL-L – amerykańska klasyfikacja wojskowa Klasyfikacja wg producentów silników
Oleje przemysłowe ISO 3448	Oleje przekładniowe samochodowe API, MIL-L Klasyfikacja wg producentów samochodów
	Oleje przemysłowe ISO 6743

### 1.1. Oleje silnikowe

Do podstawowych zadań oleju silnikowego należą:

- smarowanie w szerokim zakresie temperatur,
- uszczelnianie (głównie układu tuleja cylindrowa–pierścienie tłokowe–tłok),
- tłumienie drgań,
- utrzymanie czystości wewnątrz silnika,
- ochrona przed korozją oraz brak destrukcyjnego oddziaływania na materiały uszczelnień,
- chłodzenie.

W olejach silnikowych stosowanych w samochodach osobowych szczególnie ważne są dodatki przeciwutleniające, których zadaniem jest przeciwdziałanie „zagęszczaniu olejów”, związanemu z procesami ich utleniania, a także dyspergatory, zapobiegające wypadaniu osadów substancji nierozpuszczalnych w oleju. Ważne są również modyfikatory tarcia, które zmniejszając opory mechaniczne silnika, wpływają na ekonomię zużycia paliwa. W przypadku olejów pracujących przy dużych obciążeniach, na przykład w ciężkich samochodach dostawczych napędzanych silnikami z zapłonem samoczynnym, szczególnie ważne są do-

datki dyspergująco-detergencyjne, zapewniające efektywne zawieszanie sadzy w oleju i neutralizację kwasowych produktów spalania [1].

## 1.2. Oleje przekładniowe

Do podstawowych zadań oleju przekładniowego należą:

- smarowanie,
- chłodzenie,
- ochrona przed korozją, utrzymanie w czystości elementów smarowanych,
- przeciwdziałanie starzeniu eksploatacyjnemu i destrukcyjnemu działaniu zanieczyszczeń.

Funkcje smarownicze olej przekładniowy będzie dobrze spełniał, jeśli posiada:

- odpowiednią charakterystykę reologiczną, umożliwiającą użytkowanie przekładni od temperatur otoczenia do temperatur normalnej pracy (lepkości olejów przekładniowych są wyższe niż olejów silnikowych),
- wysokie właściwości smarne, a przede wszystkim przeciwzatarciowe (uzyskuje się to przez wprowadzenie do bazy tzw. dodatków EP).

W grupie olejów przekładniowych wyróżnia się oleje dla motoryzacji, smarujące skrzynie biegów, mosty napędowe itp. oraz oleje przekładniowe do zastosowań przemysłowych [1, 2].

## 1.3. Oleje sprężarkowe

Oleje sprężarkowe, ze względu na specyfikę warunków pracy i wynikające z nich wymagania, stanowią wyodrębnioną grupę środków smarnych, w ogólnych klasyfikacjach zaliczaną do olejów przemysłowych. Wymagania dla olejów sprężarkowych są zależne od:

- temperatury powietrza na końcowym stopniu sprężania,
- ciśnienia sprężanego gazu, czystości sprężanego gazu,
- konstrukcji układu smarowania.

Oleje sprężarkowe najczęściej są otrzymywane z ropy naftenowej. Jako bazy są stosowane wąskie frakcje próżniowe, bardzo dokładnie odasfaltowane i pozbawione innych niestabilnych składników. Oleje wyższych klas jakościowych mogą zawierać dodatki: przeciwutleniające, przeciwkorozyjne, myjące, przeciwpienne. Nie powinny zawierać polimerowych dodatków poprawiających właściwości niskotemperaturowe i reologiczne, ze względu na ich skłonność do koksowania. Jako bazy olejów sprężarkowych również są stosowane oleje syntetyczne, głównie polialfaolefiny oraz estry polioliowe [2].

Aktualnie najczęściej stosowaną klasyfikacją olejów sprężarkowych jest klasyfikacja według normy ISO 6743-3.

## 1.4. Oleje hydrauliczne

Ciecze hydrauliczne mają za zadanie przenieść energię z napędu hydraulicznego (najczęściej pompy hydraulicznej) do odbiorników (elementów wykonawczych), takich jak: cylindry i silniki hydrauliczne, wykonujących czynności wymagane przez użytkownika. Ciecz hydrauliczna we współczesnych układach hydraulicznych spełnia następujące podstawowe funkcje:

- przenoszenie energii i sygnałów sterujących,
- smarowanie ruchomych elementów,
- odprowadzanie ciepła,
- odprowadzanie zanieczyszczeń stałych z układu,
- uszczelnianie układu.

Dodatkowymi funkcjami, które spełniają ciecze hydrauliczne są:

- zmniejszanie zużycia części układu hydraulicznego,
- ochrona przed korozją,
- zabezpieczenie przed szkodliwym działaniem powietrza.

Jako ciecze hydrauliczne są stosowane oleje o klasach lepkości od ISO VG 5 do ISO VG 300, o składzie chemicznym dostosowanym do warunków pracy i materiałów konstrukcyjnych układu.

Do cieczy hydraulicznych należy zaliczyć:

- rafinowane oleje mineralne,
- oleje syntetyczne na bazie PAO,
- oleje na bazie estrów polioliowych,
- oleje syntetyczne na bazie poliglikolowej,
- oleje roślinne,

oraz jako tzw. trudnopalne ciecze hydrauliczne:

- estry kwasu fosforowego,
- emulsje wodno-olejowe,
- emulsje olejowo-wodne,
- wodne roztwory glikoli i poliglikoli,
- wodne roztwory polimerów [2].

Według normy ISO 6743/4 wyróżnia się następujące klasy jakościowe mineralnych cieczy hydraulicznych (olejów hydraulicznych), do układów hydrostatycznych:

- mineralne ciecze hydrauliczne HM i HV powszechnie stosowane w typowych układach hydraulicznych. Ciecze typu HH są czystymi olejami mineralnymi, które w wielu przypadkach mogą właściwie spełnić podstawową rolę cieczy hydraulicznych, to jest przekazywanie energii. Zapewniają one ochronę przeciwkorozyjną i smarowanie w zakresie charakterystycznym dla olejów mineralnych bez dodatków. Nadają się do mało wymagających zastosowań. Wykazują doskonałą odporność na działanie wody. Są zalecane do urządzeń o średnim ciśnieniu oraz wtedy, kiedy dodatki przeciwzużyciowe są konieczne.

Jako ciecze hydrauliczne bywają także stosowane inne oleje mineralne, na przykład:

- oleje mineralne o bardzo wysokim wskaźniku lepkości i bardzo niskiej temperaturze płynięcia, przeznaczone do zastosowań w niskich temperaturach (np. w lotnictwie), odpowiadające normom wojskowym,
- oleje silnikowe oraz oleje do przekładni hydrokinetycznych; oleje te posiadają większość właściwości olejów hydraulicznych; są one zalecane przez różnych producentów maszyn budowlanych, równoległe z olejami hydraulicznymi,
- oleje hydrauliczne z detergentami; odpowiadają one kategorii HM, lecz z możliwością dyspergowania pewnych ilości wody [2].

## 1.5. Oleje chłodzące

Do podstawowych funkcji spełnianych w procesie obróbki metali przez ciecz obróbczą, zalicza się:

- chłodzenie narzędzia skrawającego,
- chłodzenie obrabianego przedmiotu,
- smarowanie w strefie styku ostrza narzędzia skrawającego z obrabianym materiałem i wiórem,
- zmniejszenie współczynnika tarcia,
- poprawę jakości obrabianej powierzchni (dzięki właściwościom smarnym cieczy obróbczej),
- usuwanie wiórów z obszaru obróbki,
- ochrona powierzchni obrabianego materiału przed korozją.

Jako ciecze obróbcze mogą być stosowane:

- oleje obróbcze,
- emulsje do obróbki metali, zwane chłodziwami lub cieczami chłodząco-smarującymi, otrzymywane przez zmieszanie olejów emulgujących z wodą,
- mikroemulsje.

Oleje obróbcze są wytwarzane i sprzedawane w stanie gotowym do użycia. Chłodziwa są najczęściej sprzedawane w postaci koncentratów, zawierających obok substancji emulgujących także dodatki smarnościowe, przeciwkorozyjne, zapobiegające rozwojowi mikroorganizmów, barwniki itp. Stosuje się je jako emulsje, mikroemulsje lub roztwory wodne, o stężeniu koncentratu najczęściej 2–8%. W niektórych szczególnych przypadkach koncentraty są stosowane bez rozcieńczenia.

Oleje obróbcze to te, których lepkość kinematyczna w temperaturze 40°C zawiera się w przedziale 10–800 mm<sup>2</sup>/s: mineralne, zwierzęce (olej smalcowy) lub roślinne (rzepakowy), niekiedy syntetyczne oraz ich mieszaniny. Rozróżnia się oleje obróbcze zwykłe (chemicznie bierne) i oleje obróbcze aktywowane. Te ostatnie uzyskuje się przez wprowadzenie do zwykłego oleju substancji aktywnych w postaci siarki elementarnej, związków siarki, chloru lub innych. Olej zawierający związki siarki jest nazywany sulfofrezolem, oleje z zawartością chloru (najczęściej chlorowanych parafin) – olejami chlorowanymi. Oleje aktywowane wykazują lepsze właściwości smarne i przeciwzużyciowe, istotne zwłaszcza przy dużych prędkościach obrabiania metalu i dużych naciskach. Wadą olejów obróbczych jest ich małe ciepło właściwe, co powoduje powolniejsze odprowadzanie ciepła z narzędzia i obrabianego materiału. Oleje obróbcze zwykle są stosowane w przypadkach, gdy zależy na uzyskaniu dużej dokładności zarysu narzędzi skrawających. Oleje obróbcze aktywowane są stosowane w przypadkach obróbki materiałów trudno obrabialnych lub gdy występują bardzo duże naciski między narzędziem i obrabianym materiałem. Zawierają one inhibitory korozji i utleniania oraz dodatki EP.

Oleje emulgujące (koncentraty emulsji) z kolei charakteryzują się lepkością kinematyczną w temperaturze 40°C w przedziale 30–20 mm<sup>2</sup>/s: mineralne, zwierzęce (olej smalcowy) lub roślinne (rzepakowy), niekiedy syntetyczne oraz ich mieszaniny. Zawartość oleju w koncentracie jest nie mniejsza niż 60%. Zawierają one: inhibitory korozji i utleniania, dodatki EP oraz biocydy. Emulsje olejowe otrzymuje się z olejów emulgujących (koncentratów) przez ich zmieszanie z wodą średnio twardą (nigdy twardą). Oleje emulgujące mieszają się z wodą w dowolnym stosunku, tworzą stabilne emulsje koloru mleka. W praktyce eksploatacyjnej

stosuje się emulsje olejowe zawierające najczęściej 2–8% oleju emulgującego. W niektórych tylko przypadkach są stosowane emulsje o stężeniu do 10%. Emulsje olejowe znajdują szerokie zastosowanie w przypadkach obróbki z dużymi prędkościami, przy niewielkich obciążeniach w strefie kontaktu narzędzie – obrabiany metal.

Mikroemulsja, zwana niekiedy pseudoemulsją, jest to specyficzny rodzaj stanu skupienia. Składniki mikroemulsji są tak dokładnie zdyspergowane, że tworzą mieszaninę zbliżoną do mieszaniny cząsteczkowej (roztworu). Oznacza to, że każda cząsteczka składnika fazy zdyspergowanej (oleju) znajduje się w odpowiadającym jej otoczeniu fazy ciągłej (wody). Z tego względu mikroemulsje są przezroczyste lub tylko lekko białawe. Czasami są one barwione na różne kolory. Mimo że ceny mikroemulsji są wyższe niż w przypadku emulsji, ich stosowanie przynosi wymierne efekty ekonomiczne i poprawę warunków pracy personelu [2].

## 1.6. Oleje hartownicze

Olejami, w których następuje proces hartowania są:

- oleje hartownicze na bazie mineralnej,
- oleje hartownicze na bazie syntetycznej.

Olejami hartowniczymi są czyste (bez dodatków) parafinowe oleje mineralne, z zawartością siarki w granicach 0,10–1,0%, a także oleje roślinne. Niekiedy do składu olejów hartowniczych są wprowadzane dodatki uszlachetniające:

- przyśpieszacze hartowania,
- przeciwutleniające,
- wiskozatory.

Od olejów hartowniczych wymaga się:

- małej zawartości lotnych składników (powodują one ubytki oleju wskutek parowania i niekorzystnie wpływają na olej, obniżając temperatury zapłonu i palenia),
- możliwie wysokiej temperatury zapłonu i palenia, co jest istotnym parametrem dla zagrożeń pożarowych, występujących w procesie hartowania,
- odporności na utlenianie i stabilności chemicznej (im lepsza odporność na utlenianie i stabilność chemiczna, tym dłuższa praca oleju w układzie i tym lepsza ekonomiczność procesu hartowania),
- braku skłonności do koksowania i pienienia,
- odpowiedniej lepkości i małej liczby kwasowej,
- dobrych właściwości przeciwrdzewnych,
- braku zawartości wodnej lub zemulgowanej wody,
- braku skłonności do wydzielenia osadów,
- odporności na rozwój mikroorganizmów (dotyczy to olejów hartowniczych stosowanych jako emulsje wodno-olejowe).

## 2. Magazynowanie i zagospodarowanie materiałów eksploatacyjnych

Oleje smarowe mineralne należą do IV klasy niebezpieczeństwa pożarowego, do której zalicza się produkty o temperaturze zapłonu powyżej 100°C. W przypadku stałego zagrożenia pożarem należy stosować dla bezpieczeństwa niepalne oleje syntetyczne. Niepalne są też emulsje wodno-olejowe.

Generalnie dla uniknięcia niebezpieczeństwa pożarowego w przypadku produktów klasy III i IV należy stosować następujące zasady:

- nie dopuszczać do użytkowania produktów w temperaturze zbliżonej do temperatury zapłonu,
- zapobiegać wyciekom,
- unikać otwartych źródeł ognia w pomieszczeniach, w których użytkowane są produkty.

Zagrozenie pożarem lub wybuchem istnieje również wtedy, gdy produkt intensywnie paruje (np. oleje hartownicze) lub stosowana technologia smarowania wiąże się z wytwarzaniem mgły olejowej. Przy określonym stężeniu cząstek oleju zawieszonych w formie mgły w powietrzu i wystąpieniu źródła ognia może dojść do wybuchu. Zasady bezpieczeństwa w takich przypadkach polegają na eliminowaniu obydwu czynników sprzyjających wybuchowi, tj.:

- nietworzeniu mieszanek wybuchowych,
- eliminowaniu źródeł ognia.

Magazyny produktów olejowych powinny zapewnić bezpieczeństwo przeciwpożarowe i spełniać wymogi przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy. Pomieszczenia magazynów powinny być:

- wykonane z materiałów ognioodpornych, nie iskrzących,
- oddzielone od innych pomieszczeń metalowymi, szczelnymi drzwiami,
- wyposażone w sprawnie działające urządzenia wentylacyjne,
- wyposażone w urządzenia utrzymujące stałą temperaturę i minimalną wilgotność powietrza,
- wyposażone w urządzenia i instalacje elektryczne o budowie przeciwwybuchowej,
- wyposażone w sprzęt przeciwpożarowy,
- wyposażone w pomost wyładowczo-załadowczy lub/wózek podnośnikowy samobieżny,
- wyposażone w urządzenia transportu wewnątrzzakładowego,
- wyposażone w narzędzia do otwierania opakowań,
- wyposażone w zbiorniki na środki do mycia pojemników,
- wyposażone w zbiorniki do przechowywania produktów olejowych,
- wyposażone w pompy, wagi, naczynia przelewowe i pomiarowe do pomiaru ilości wydawanych środków smarowych.

Duże ilości produktów powinny być przechowywane w zbiornikach naziemnych lub podziemnych, wyposażonych w zabezpieczenia przeciwpożarowe i urządzenia dystrybucyjne. Mniejsze ilości produktów przechowywane są najczęściej w opakowaniach o mniejszych pojemnościach, wykorzystywanych równocześnie jako opakowania do transportu [3–5].

## 2.1. Segregowanie i składowanie odpadów

Oleje odpadowe są to wszelkie oleje smarowe lub przemysłowe, które nie nadają się już do zastosowania, do którego były pierwotnie przeznaczone, a w szczególności zużyte oleje z silników spalinowych, oleje przekładniowe, a także smarowe, oleje do turbin i oleje hydrauliczne. Definicja ta jest w pełni zgodna z zaleceniami Unii Europejskiej [3, 5, 7].

Jednocześnie od 1999 r. obowiązuje norma PN-C-96050, w której definiuje się oleje opracowane jako oleje pochodzenia naftowego lub estrowego, które w czasie stosowania

utraciły swoje właściwości użytkowe i nie mogą być dłużej stosowane w zakresie, do którego były pierwotnie przeznaczone. Przedmiotem tej normy są wymagania techniczne dotyczące olejów odpadowych (przepracowanych) stanowiących surowiec do regeneracji w rafineriach nafty. Według tej normy rozróżnia się trzy rodzaje olejów przepracowanych:

- oleje elektroizolacyjne i oleje do sprężarek chłodniczych,
- oleje turbinowe,
- pozostałe oleje smarowe, z wyjątkiem olejów emulgujących i natłuszczanych.

### 2.1.1. Uregulowania prawne

Podstawowym dokumentem regulującym gospodarkę olejami odpadowymi w krajach Unii Europejskiej jest Dyrektywa Rady Nr 75/439/EWG z dnia 16 czerwca 1975 roku, znowelizowana przez Dyrektywę Rady Nr 87/101/EWG z dnia 22 grudnia 1986 oraz kolejną Dyrektywę Rady Nr 94/31/EC z dnia 27 czerwca 1994 roku. Zgodnie z założeniami Dyrektyw Rady, odpady niebezpieczne muszą być odrębnie traktowane w stosunku do innych odpadów, w zakresie ewidencji, zbiórki i dalszego nimi dysponowania. Na podstawie tych przepisów poszczególne kraje członkowskie wspólnoty wprowadzają wewnętrzne uregulowania prawne dotyczące organizacji i finansowania zbiórki, a także zagospodarowania i unieszkodliwiania olejów przepracowanych, zgodnie z zasadami ekologii [7–10].

Obowiązująca w kraju Ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 roku (Dz. U. Nr 62, poz. 628) definiuje oleje odpadowe, bazując na definicji stosowanej w krajach Unii Europejskiej, w myśl której przez: „oleje odpadowe rozumie się wszystkie oleje smarowe lub przemysłowe, które nie nadają się już do zastosowania, do którego były pierwotnie przeznaczone, a w szczególności zużyte oleje z silników spalinowych i oleje przekładniowe, a także oleje smarowe, oleje do turbin i oleje hydrauliczne” [8–11].

Dla właściwego postępowania z olejami odpadowymi wprowadzono w Ustawie o odpadach art.39 (Dz. U. z 2001 r. Nr 62, poz. 628 wraz ze zmianami, Dz. U. z 2003 r. Nr 7, poz. 78) szczegółowe zasady gospodarowania tymi odpadami. Są one następujące:

- oleje odpadowe powinny być w pierwszej kolejności poddawane odzyskowi przez regenerację, rozumianą jako każdy proces, w którym oleje bazowe mogą być produkowane przez rafinowanie olejów odpadowych, a w szczególności przez usunięcie zanieczyszczeń, produktów utleniania i dodatków zawartych w tych olejach,
- jeżeli regeneracja olejów odpadowych jest niemożliwa ze względu na stopień ich zanieczyszczenia, określony w odrębnych przepisach, oleje te powinny być poddane innemu procesom odzysku,
- jeżeli regeneracja olejów odpadowych lub inne procesy odzysku są niemożliwe, dopuszcza się ich unieszkodliwianie,
- posiadacz odpadów w postaci olejów odpadowych, powstałych w wyniku prowadzonej przez niego działalności gospodarczej, powinien przekazać te odpady podmiotowi gwarantującemu zgodne z prawem ich zagospodarowanie,
- zakazuje się mieszania olejów odpadowych z innymi odpadami niebezpiecznymi, w tym zawierającymi PCB, w czasie ich zbierania lub magazynowania,
- zakazuje się zrzutu olejów odpadowych do wód, do gleby lub do ziemi.

Oleje odpadowe powinny być przechowywane w zbiornikach podziemnych, naziemnych lub w szczelnych opakowaniach nie przekraczających pojemności 1 m<sup>3</sup> pod zadaszeniem i na utwardzonej powierzchni. Zgodnie z Art. 11 pkt 4 Ustawy o odpadach, transport odpadów



niebezpiecznych z miejsc ich powstawania do miejsc odzysku lub unieszkodliwiania odpadów odbywa się z zachowaniem przepisów obowiązujących przy transporcie materiałów niebezpiecznych. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 5 marca 2001 r. zmieniającym rozporządzenie w sprawie szczegółowych zasad usuwania, wykorzystywania i unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych (Dz. U. Nr 22, poz. 251) „odpady niebezpieczne, dla których przepisy o transporcie materiałów niebezpiecznych nie określają sposobu opakowania, powinny być usuwane w opakowaniach wykonanych z materiału odpornego na działanie składników umieszczonych w nich odpadów i posiadać szczelne zamknięcia, zabezpieczające przed przypadkowym rozproszeniem odpadów w trakcie transportu i czynności załadunkowych i rozładunkowych”.

Na mocy wydanego do Ustawy o odpadach rozporządzenia w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. 2001, Nr 112, poz.1206) do olejów odpadowych zaliczamy:

- 12 01 06\* – Odpadowe oleje mineralne z obróbki metali zawierające chlorowce (z wyłączeniem emulsji i roztworów),
- 12 01 07\* – Odpadowe oleje mineralne z obróbki metali nie zawierające chlorowców (z wyłączeniem emulsji i roztworów),
- 12 01 08\* – Odpadowe emulsje i roztwory olejowe z obróbki metali zawierające chlorowce,
- 12 01 09\* – Odpadowe emulsje i roztwory z obróbki metali nie zawierające chlorowców,
- 12 01 10\* – Syntetyczne oleje z obróbki metali,
- 12 01 19\* – Oleje z obróbki metali łatwo ulegające biodegradacji,
- 13 01 01\* – Oleje hydrauliczne zawierające PCB,
- 13 01 04\* – Emulsje olejowe zawierające związki chlorowcoorganiczne,
- 13 01 05\* – Emulsje olejowe nie zawierające związków chlorowcoorganicznych,
- 13 01 09\* – Mineralne oleje hydrauliczne zawierające związki chlorowcoorganiczne,
- 13 01 10\* – Mineralne oleje hydrauliczne nie zawierające związków chlorowcoorganicznych,
- 13 01 11\* – Syntetyczne oleje hydrauliczne,
- 13 01 12\* – Oleje hydrauliczne łatwo ulegające biodegradacji,
- 13 01 13\* – Inne oleje hydrauliczne,
- 13 02 04\* – Mineralne oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe zawierające związki chlorowcoorganiczne,
- 13 02 05\* – Mineralne oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe nie zawierające związków chlorowcoorganicznych,
- 13 02 06\* – Syntetyczne oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe,
- 13 02 07\* – Oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe łatwo ulegające biodegradacji,
- 13 02 08\* – Inne oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe,
- 13 03 01\* – Oleje i ciecze stosowane jako elektroizolatory i nośniki ciepła zawierające PCB,
- 13 03 06\* – Mineralne oleje i ciecze stosowane jako elektroizolatory oraz nośniki ciepła zawierające związki chlorowcoorganiczne inne niż wymienione w 13 03 01\*,
- 13 03 07\* – Mineralne oleje i ciecze stosowane jako elektroizolatory oraz nośniki ciepła nie zawierające związków chlorowcoorganicznych,
- 13 03 08\* – Syntetyczne oleje i ciecze stosowane jako elektroizolatory oraz nośniki ciepła inne niż wymienione w 13 03 01\*,

- 13 03 09\* – Oleje i ciecze stosowane jako elektroizolatory oraz nośniki ciepła łatwo ulegające biodegradacji,
- 13 03 10\* – Inne oleje i ciecze stosowane jako elektroizolatory oraz nośniki ciepła,
- 13 04 01\* – Oleje zęzowe ze statków żeglugi śródlądowej,
- 13 04 02\* – Oleje zęzowe z nabrzeży portowych,
- 13 04 03\* – Oleje zęzowe ze statków morskich,
- 13 05 01\* – Odpady stałe z piaskowników i z odwadniania olejów w separatorach,
- 13 05 02\* – Szlamy z odwadniania olejów w separatorach,
- 13 05 03\* – Szlamy z kolektorów,
- 13 05 06\* – Olej z odwadniania olejów w separatorach,
- 13 05 07\* – Zaolejona woda z odwadniania olejów w separatorach,
- 13 05 08\* – Mieszanina odpadów z piaskowników i z odwadniania olejów w separatorach,
- 13 07 01\* – Olej opałowy i olej napędowy,
- 13 07 02\* – Benzyna,
- 13 07 03\* – Inne paliwa (włącznie z mieszaninami),
- 13 08 01\* – Szlamy lub emulsje z odsalania,
- 13 08 02\* – Inne emulsje,
- 13 08 80\* – Zaolejone odpady stałe ze statków,
- 13 08 99\* – Inne nie wymienione odpady,
- 16 07 08\* – Odpady zawierające ropę naftową lub jej produkty.

Dla zwiększenia zbiórki oraz odzysku olejów odpadowych, przy uwzględnieniu obowiązującej Polskiej Klasyfikacji Wyrobów i Usług, odpady te objęto wymogami określonymi w Ustawie z dnia 11 maja 2001 r. o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i depozytowej (Dz. U. Nr 63, poz. 639 wraz z późniejszymi zmianami Dz. U. z 2003 r. Nr 7, poz. 78), w której jako oleje odpadowe (oleje przepracowane) przyjęto odpad poużytkowy z olejów smarowych – PKWiU – 23.20.18 (z wyłączeniem 23.20.18-01, 23.20.18-02.10, 23.20.18-03.00, 23.20.18-09.10).

Naczelną zasadą ustawy jest nałożenie na przedsiębiorcę, wytwarzającego lub importującego wybrane produkty, w tym oleje smarowe, obowiązku zapewnienia odzyskiwania i poddawania recyklingowi odpadów powstałych z tych produktów, ze względu na ich uciążliwość czy wręcz szkodliwość dla środowiska [9, 12–14].

Załącznik nr 4 Ustawy z dnia 19 grudnia 2002 r. – o zmianie ustawy o odpadach oraz niektórych innych ustaw (Dz. U. z 2003 r. Nr 7, poz. 78) określa docelowe procentowe poziomy odzysku i recyklingu dla odpadów opakowaniowych i poużytkowych w stosunku do masy lub ilości wprowadzanych na rynek krajowy opakowań i produktów.

Regeneracja olejów odpadowych powinna odbywać się zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska, z dnia 6 listopada 2001 roku w sprawie szczegółowych warunków, jakie powinien spełnić przedsiębiorca produkujący w kraju oleje smarowe z udziałem wytworzonych w kraju olejów bazowych pochodzących z regeneracji, w celu włączenia ich do faktycznie uzyskanego poziomu recyklingu (Dz. U. z 2001 Nr 131, poz. 1475).

W rozporządzeniu tym określono, że przedsiębiorca regenerujący oleje przepracowane powinien zbierać oleje we własnym zakresie lub za pośrednictwem odpowiedniej organizacji odzysku, a ponadto powinien posiadać specjalistyczną instalację do regeneracji.

Procesy regeneracji olejów to:

- oczyszczanie przez dekantację, filtrację względnie obróbkę chemiczną lub rozpuszczalnikową,
- destylacja; rozdział na frakcje destylatowe na specjalnie zaprojektowanych urządzeniach,
- rerafinacja rozpuszczalnikowa i kontaktowanie z ziemią odbarwiająca albo katalityczna rerafinacja w atmosferze wodoru.

Ponadto warunkiem niezbędnym do prowadzenia regeneracji olejów jest posiadanie przez przedsiębiorcę kart przekazania olejów odpadowych lub dowodów zakupów od ich posiadaczy.

Ustawa z dnia 11 maja 2001r. o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz opłacie produktowej i opłacie depozytywnej (Dz. U. Nr.63 poz. 639 z 2001r.) nakłada na przedsiębiorców (wytwórców i importerów) obowiązek odzysku i recyklingu odpadów opakowaniowych i poużytkowych (art. 3 ust.1 ww. ustawy).

Przedsiębiorca może ten obowiązek realizować:

- samodzielnie,
- przez „organizację odzysku” zawierając z nią stosowną umowę,
- zlecając wykonanie poszczególnych czynności związanych z odzyskiem i recyklingiem osobom trzecim.

Ustawa daje możliwość niewykonania obowiązku odzysku odpadów olejów smarowych. Konsekwencją dla tych, którzy uchylają się od realizacji tego obowiązku, jest pewnego rodzaju sankcja, tzw. opłata produktowa [13, 14].

## 2.2. Wpływ niekontrolowanej utylizacji odpadów

Istniejącą strukturę rynku środków smarowych i potencjalne zasoby olejów odpadowych kształtuje poziom technologiczny, stan liczebny i struktura parku samochodów oraz maszyn. Wraz z produkcją paliw, środków smarowych i płynów eksploatacyjnych rośnie ilość odpadów. Produkty te wykazują niekorzystne skutki w środowisku przez zwiększoną emisję do atmosfery szkodliwych składników spalin oraz skażenie gleb i wód gruntowych znaczącą ilością przepracowanych olejów silnikowych, przekładniowych, hydraulicznych. Szczególnym zagrożeniem dla środowiska jest niekontrolowane pozbywanie się olejów odpadowych [14, 15].

Szkodliwe działanie olejów odpadowych na środowisko wynika z ich toksyczności, kancerogenności oraz słabej biodegradowalności.

Niekontrolowany wyciek olejów odpadowych na powierzchnię ziemi powoduje groźne, często nieodwracalne w skutkach, zatrucie gleby i wód gruntowych. Na podstawie licznych badań stwierdzono, że oleje odpadowe zmieniają mikrobiologiczną postać gleby, działają mutagennie na bakterie i redukują produkcję fitoplanktonu. Zawarte w olejach wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne o działaniu kancerogennym są embriotoksyczne dla ptasich jaj oraz stwarzają bezpośrednie zagrożenie dla dorosłych populacji fauny zamieszkującej na skażonych terenach.

Przez ciekłe wodne i wody podskórne olej odpadowy dostaje się do zbiorników wodnych i rzek. Jak wyliczono, obecność 1 kg oleju odpadowego w jakimkolwiek akwenu (jezioro, sztuczny zbiornik, rzeka) skaża i czyni niezdadnym do picia 5 mln litrów wody. Zatruciu ulegają znaczące ilości fauny i flory żyjące w skażonych zbiornikach. Stwierdzono, że niektóre

zanieczyszczenia zawarte w olejach odpadowych, np. polichlorobifenyle, przenoszone są przez wędrujące gatunki ryb (łososie) do miejsc ekologicznie czystych, w których nigdy nie dochodziło do skażeń.

Oleje odpadowe „upłynniane” do kanałów ściekowych powodują zanieczyszczenie powierzchni ścieku i zakłócenie pracy systemów filtracyjnych oraz instalacji kanalizacyjnych.

Kancerogenność olejów odpadowych związana jest z zawartością w nich metali ciężkich oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, w tym szczególnie benzo(a)pirenu i pochodnych nitrowych benzo(a)pirenu.

Odpadowe oleje mineralne wykazują słabą skłonność do biodegradacji. W glebie w zależności od składu chemicznego oleju, rozkładowi ulega od 24 do 82% jego masy. W zbiornikach wodnych w ciągu 100 dni degradacji biologicznej podlega jedynie około 20% masy oleju odpadowego.

Właściwości olejów odpadowych zależą od jakości olejów, z których się wywodzą oraz od zanieczyszczeń, jakie powstają w wyniku przemian chemicznych względnie są wnoszone do olejów w procesach eksploatacji. W procesach eksploatacji olejów dodatki uszlachetniające stopniowo zużywają się tworząc różnorodne produkty przekształceń chemicznych, takie jak: węglany wapnia, magnezu i baru, merkaptany, tiofosforany, siarczki i tlenki metali. Związki powstające w wyniku starzenia się oleju bazowego to produkty rozkładu termicznego oraz polimeryzacji i skoksowania węglowodorów, w tym lekkie węglowodory o niskich temperaturach zapłonu oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, laki i żywice. Produkty te wraz z mikrocząsteczkami metali pochodzącymi ze zużycia ruchomych elementów silników i maszyn, stanowią podstawowe zanieczyszczenia olejów po eksploatacji. Do zanieczyszczeń olejów odpadowych należy zaliczyć również wodę i zanieczyszczenia mechaniczne (piasek, gleba, rdza), wnoszone w całym cyklu ich eksploatacji, a także zanieczyszczenia przypadkowe (płyny niskozamarzające, farby, lakiery, detergenty) wprowadzane do olejów w trakcie ich zbiórki. Całkowita zawartość zanieczyszczeń występujących w olejach odpadowych, na którą składają się zanieczyszczenia typowe, związane z eksploatacją olejów smarowych oraz zanieczyszczenia przypadkowe, nabyte podczas zbiórki, powoduje, że pozostająca do odzyskania baza olejowa stanowi około 60–80% (m/m) masy odzyskiwanych olejów odpadowych.

Do najbardziej groźnych zanieczyszczeń olejów odpadowych należy chlor zawarty w związkach chlorowcoorganicznych. W trakcie przeróbki oleju zanieczyszczonego związkami chlorowcoorganicznymi w instalacjach przemysłowych, powstaje chlorowódor o silnie korodującym działaniu, wpływający negatywnie na żywotność i stan techniczny tych instalacji.

Szczególnie groźnym rodzajem związków zawierających chlor są polichlorowane bifenyle (PCB/PCT). Związki te były niegdyś powszechnie stosowane jako oleje do transformatorów i kondensatorów, a także jako płyny hydrauliczne. Po odkryciu ich toksyczności, zostały całkowicie wycofane z użycia. Jednakże do dziś w olejach odpadowych spotyka się związki typu polichlorobifenyli, w ilościach od 2 do 100 ppm.

Wynikają stąd wprowadzone do prawodawstwa krajów członkowskich Unii Europejskiej oraz do polskich przepisów z zakresu ochrony środowiska obligatoryjne ograniczenia zawartości PCB/PCT w olejach odpadowych, kierowanych do regeneracji bądź spalania. Norma krajowa PN-C-96050 „Oleje przepracowane” ogranicza zawartość związków typu polichlorobifenyli w olejach odpadowych kierowanych do regeneracji do 25 ppm (mg/kg).

Biorąc pod uwagę zagrożenia, jakie dla środowiska stwarza obrót olejami odpadowymi, zgodnie z zapisami w polskim prawodawstwie ekologicznym, zabrania się pod karą aresztu lub grzywny:

- odprowadzania olejów odpadowych do wód i systemów odwadniających,
- zrzutu olejów odpadowych do wód lub ziemi,
- niekontrolowanego odprowadzania pozostałości z przerobu lub unieszkodliwiania olejów odpadowych,
- wszelkiego przetwarzania olejów odpadowych powodującego zanieczyszczenie powietrza, przekraczające wartości emisji określone odpowiednimi przepisami,
- przerobu bądź spalania na statkach olejów przepracowanych zawierających powyżej 50 ppm związków typu polichlorobifenyli lub mieszania ich z innymi olejami odpadowymi,
- przywozu z zagranicy olejów odpadowych bez zezwolenia Głównego Inspektora Ochrony Środowiska,
- wywozu za granicę olejów odpadowych, bez zezwolenia Głównego Inspektora Ochrony Środowiska.

Oleje odpadowe mogą być zagospodarowane przez odzysk lub unieszkodliwienie. Spośród metod stosowanych w kraju należy wymienić:

- regenerację,
- destylację próżniową i rafinację adsorpcyjną produktów celowych,
- kraking termiczny,
- proces spalania,
- procesy wstępnej obróbki polegające na odwodnieniu i oczyszczeniu olejów odpadowych.

Rodzaj i zawartość zanieczyszczeń znajdujących się w olejach odpadowych decyduje o sposobach ich zagospodarowania i w znaczny sposób wpływa na jakość uzyskiwanych produktów finalnych.

Oleje odpadowe powinny być w pierwszej kolejności poddawane odzyskowi przez regenerację, rozumianą jako każdy proces, w którym oleje bazowe mogą być produkowane przez rafinowanie olejów odpadowych, a w szczególności przez usunięcie zanieczyszczeń, produktów utleniania i dodatków zawartych w tych olejach. Jeżeli regeneracja olejów odpadowych jest niemożliwa ze względu na stopień ich zanieczyszczenia, oleje te powinny być poddane innym procesom odzysku. Jeżeli inne procesy odzysku są niemożliwe, dopuszcza się ich unieszkodliwienie. Posiadacz olejów odpadowych, powstałych w wyniku prowadzonej przez niego działalności gospodarczej, jeżeli nie jest w stanie we własnym zakresie dokonać regeneracji bądź innych procesów odzysku, powinien przekazać te odpady podmiotowi gwarantującemu zgodne z prawem ich zagospodarowanie [12, 14, 15].

### **3. Odzysk i unieszkodliwianie olejów odpadowych**

Odpady olejowe odbierane są przez firmy specjalistyczne trudniące się zbiórką: olejów przepracowanych, emulsji olejowo-wodnych, szlamów zaolejonych oraz prowadzące serwis separatorów olejowych i odstojników. Na rys. 1 przedstawiono przykładowy schemat procesu przetwarzania zużytych odpadów olejowych.

Odpady olejowe poddawane są procesowi odzysku lub unieszkodliwiania w istniejących na terenie kraju instalacjach:

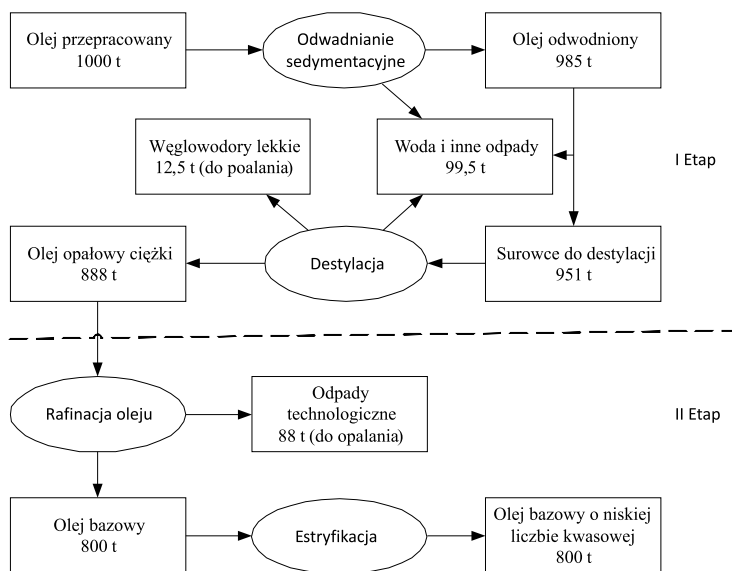
- w Rafinerii Nafty Jedlicze, w Rafinerii Jasło S.A., Rafinerii Nafty Glimar S.A., Rafinerii Trzebinia S.A. – metodą re-rafinacji lub krakingu termicznego,

- w Południowych Zakładach Rafineryjnych Naftopol S.A., Oddział Kędzierzyn – Koźle, w firmie MERCAR Sp. z o.o. w Poznaniu – metodą krakingu termicznego,
- w Przedsiębiorstwie Kruszyw Lekkich „Keramzyt” w Mszczonowie – jako dodatek spulchniający glinę przy produkcji kruszyw w miejsce tradycyjnie stosowanego oleju napędowego lub ropy naftowej.

Odpady olejowe są również:

- spalane w spalarniach odpadów wspólnie z innymi odpadami (np. w Zakładach Chemicznych Rokita w Brzegu Dolnym, w Spalarni „Lobbe Dąbrowa Górnicza” Sp. z o.o. w Dąbrowie Górniczej),
- poddawane oczyszczaniu „odwadnianiu” (AWAS Polska w Warszawie, SHIP-SERWICE S.A. Szczecin),
- unieszkodliwiane poprzez biodegradację (EKOL PROJEKT INTER-NATIONAL z Długołęki, EKOBAU Oddział Opole),
- unieszkodliwiane chemicznie m.in. w instalacjach firm AQUA, REMTECH.

Część odpadów olejowych jest jednak spalana w niewielkich spalarkach, które nie spełniają wymogów ochrony środowiska [15–17].



Rys. 1. Przykładowy schemat nowoczesnej technologii wieloetapowej, opartej na procesie rafinacji, koagulacji cząstek stałych oraz finiszowania oleju bazowego metodą ekstryfikacji [12]

#### 4. Stan aktualny w zakresie gospodarki olejami odpadowymi

Uzyskane w kraju poziomy odzysku i recyklingu przekraczające poziomy wymagane (odzysk wymagany 30% – uzyskany 35,5%, recykling wymagany 15% – uzyskany 26,8%) wskazują na pozytywną sytuację w tym zakresie. Jednak z uwagi na wysokie poziomy odzysku

i recyklingu olejów smarowych ustalone do 2007 r., wynoszące odpowiednio: odzysk 50% i recykling 35% (Dz. U. z 2003 r., Nr 7 poz. 78 „Ustawa o zmianie ustawy o odpadach oraz niektórych innych ustaw), należy dążyć do zintensyfikowania zbiórki olejów odpadowych.

W województwie śląskim istnieje dość dobrze zorganizowana zbiórka olejów odpadowych z zakładów przemysłowych, niemniej jednak należy podjąć działania w kierunku pozyskiwania odpadów olejowych powstających w dużym rozproszeniu.

Pozyskanie dodatkowych ilości olejów odpadowych może być zrealizowane przez:

- rozszerzenie sieci punktów zbiórki o warsztaty samochodowe, stacje benzynowe, Punkty Zbiórki Odpadów Niebezpiecznych (PZON), itp.
- okresowe i stałe zbiórki w wyznaczonych punktach,
- przeprowadzenie kampanii reklamowo-propagandowej w zakresie prawidłowego postępowania z olejami odpadowymi.

Należy również zabezpieczyć właściwe funkcjonowanie istniejących instalacji, zarówno w zakresie wymogów ochrony środowiska, jak i możliwości odzysku powstających w kraju olejów odpadowych [16, 17].

Prognozowane ilości możliwych do pozyskania z rynku olejów odpadowych, (na podstawie opracowań Instytutu Technologii Nafty z Krakowa „Ustalenie wielkości zasobów olejów odpadowych możliwych do wykorzystania na drodze ich przemysłowego wykorzystania”, oraz Krajowego Planu Gospodarki Odpadami), przedstawiona w tab. 2.

Tabela 2

Prognoza możliwych do pozyskania z rynku olejów odpadowych [17]

Lata	2004	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Odpady olejowe [Mg]	25096	24380	24208	24005	23802	23599	23396	23193	22990	22788

## 5. Podsumowanie

Analiza stanu aktualnego oraz ocena funkcjonujących przepisów prawnych wskazuje na poprawne rozwijanie się sektora gospodarki odpadami olejowymi. Wybór odpowiedniej technologii przetwarzania odpadów z olejów technologicznych oraz możliwości zastosowania agregatów oczyszczających pozwalają na ich zastosowanie w zakładach o zróżnicowanej wielkości produkcji.

Właściwe magazynowanie i utylizacja odpadów olejowych, zgodnie z prawodawstwem polskim i europejskim, gwarantuje uzyskanie działań proekologicznych na wysokim poziomie.

## Literatura

- [1] Zwierzycki W., *Paliwa, oleje, motoryzacyjne płyny eksploatacyjne*, Rafineria Nafty „Glimar” S.A., Gorlice 1998.



- [2] Zwierzycki W., *Oleje i smary przemysłowe*, Rafineria Nafty „Glimar” S.A., Gorlice 1999.
- [3] PN-C-96050, Przetwory naftowe – Oleje przepracowane, PKN, kwiecień 1999.
- [4] Jakubiec J., Wysopal G., *Recykling przepracowanych olejów*, Auto Moto Serwis, 2000.
- [5] TOTAL: „Przemysłowe środki smarne. Poradnik”, Warszawa 2003.
- [6] Jakóbiec J., Wysopal G., „Oleje przepracowane – wskazana regeneracja”, *Gigawat Energia*, 1, 2004.
- [7] Dalla G.F., *Waste oils. Recoverable quantities and quality*, GEIR.NIDO Cyprus Chamber of Commerce and Industry. Cyprus, 2004.
- [8] Syrek H., *Trendy w recyklingu olejów odpadowych w UE*, Instytut Technologii Nafty, Kraków 2005.
- [9] Magiera J., *Rerafinacja olejów przepracowanych*, WNT, Warszawa 2006.
- [10] Materiały reklamowe firmy ECOL Sp. z o.o., Rybnik 2007.
- [11] Variant S.A., „Projekt olejowy – recykling olejów przepracowanych”, Kraków 2007.
- [12] *Optymalizacja gospodarki materiałami eksploatacyjnymi i odpadami w przemyśle – baza danych innowacyjnych rozwiązań*, Praca zbiorowa pod red. M. Moszumański, B. Szupernak; autorzy: R. Moszumański, W. Ćwiąkalski, J. Fąfara, M. Kędra, M. Kopciuch, J. Kopeć, K. Kwolek, J. Nagnajewicz, C. Sanetra, M. Wojnowska, Zakład Zaawansowanych Technologii i Konstrukcji CERMET-TECHNIKA, Rzeszów 2007.
- [13] Tora B., Kurzac M., Czerwiński J., *Utylizacja olejów przepracowanych*, Czysta energia – Czyste środowisko, Małopolsko-Podkarpacki Klaster Czystej Energii, 2008.
- [14] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE – art. 21 – oleje odpadowe
- [15] Tippe A., *Utylizacja olejów przepracowanych*, Inżynieria & Utrzymanie Ruchu Zakładów Przemysłowych, Trade Media International, Warszawa 2010.
- [16] Majerski S., *Rola Rafinerii, jako odbiorcy i przetwórcy olejów przepracowanych w Polsce*; Rafineria Nafty Jedlicze S.A., 2013.
- [17] Janas K., *Oleje odpadowe jako cenne zasoby przy wykorzystaniu najnowocześniejszych technologii*, I Ogólnopolski Kongres Recyklingu, Warszawa 2013.

DARIUSZ MIERZWIŃSKI, RYSZARD MOSZUMAŃSKI

OCHRONA ŚRODOWISKA NATURALNEGO PRZEZ  
RACJONALIZACJĘ WYKORZYSTANIA WÓD  
POPŁUCZNYCH W PRZEMYŚLE MASZYNOWYM

---

ENVIRONMENT BY THE RATIONALIZATION OF  
BACKWASH WATER IN THE ENGINEERING INDUSTRY

Streszczenie

Technologia oczyszczania wód popłucznych (wysokotoksycznych ścieków) z przemysłu maszynowego posiada istotne znaczenie nie tylko w aspekcie proekologicznym, ale również ekonomicznym przedsiębiorstwa. Zastosowanie podziału oczyszczania wód popłucznych ze sprowadzeniem do punktu ładunku zerowego PZC, pozwala zastosować agregaty do recyklingu tego medium nawet dla małych firm i typoszeregi dla średnich i dużych firm.

*Słowa kluczowe: wody popłuczne, recykling, filtrowanie*

Abstract

Backwash water treatment technology (of highly treatment) of the engineering industry has a major importance not only in the terms of ecological but also economic aspects of the enterprise. Application of the backwash water treatment division in bringing to the point of zero charge PZC, allows to apply aggregates for water recycling in small enterprises as well as model lines in medium and large businesses.

*Keywords: water washing, recycling, filtration*

## 1. Wstęp

W gospodarce odpadami podstawowym priorytetem powinna być redukcja u źródła, tj. minimalizacja ilości i szkodliwości odpadów. Minimalizacja ilości powstawania odpadów jest zwykle związana ze specyfiką zakładu i prowadzonych w nim procesów technologicznych. Minimalizacja ilości powstawania odpadów może być również realizowana przez modyfikację urządzeń i zmianę procesów produkcyjnych.

### 1.1. Płukanie

Płukanie jest najczęściej występującym zabiegiem w ciągu technologicznym obróbki galwanicznej często stanowi ok. 50 % operacji związanych z osadzaniem powłoki. Płukanie może być międzyoperacyjne i końcowe [1–3]. Płukanie międzyoperacyjne ma za zadanie usunięcie z powierzchni elementu pozostałości kąpieli roboczej, aby jej obecność nie przeszkadzała w formowaniu się powłoki galwanicznej. Płukanie końcowe wyrobów ma na celu zapewnienie pozostawienia tak małej ilości kąpieli, aby nie nastąpiło uszkodzenie powłoki przez związki chemiczne pozostałe na częściach. Jest to integralna część zarówno podstawowego procesu osadzania powłok, jak i procesu oczyszczania ścieków galwanicznych oraz odzysku kąpieli lub ich składników. Podstawowym zagadnieniem w procesie płukania jest uzyskanie wymaganego rozcieńczenia roztworu znajdującego się na powierzchni wyrobów, przy najmniejszym możliwie zużyciu wody płynącej. Zastosowanie skutecznej i ekonomicznej metody płukania prowadzi do takich efektów ekonomicznych jak:

- oszczędność świeżej wody,
- zmniejszenie urządzeń do oczyszczania ścieków,
- zmniejszenie zużycia reagentów do oczyszczania ścieków,
- oszczędność kosztów obróbki i usuwania powstających osadów.

Podstawowym procesem płukania jest płukanie zanurzeniowe w wodzie. Proces rozcieńczenia przy płukaniu zanurzeniowym odbywa się wskutek dyfuzji cząstkowej i konwekcji, gdzie istotny jest czas zanurzenia. Przez wytworzenie burzliwego stanu wody w płuczce uzyskuje się znaczne przyspieszenie procesu rozcieńczenia. Wskutek hydrodynamicznego opływu wyrobu, następuje nie tylko mechaniczne usuwanie roztworu z powierzchni wyrobów, lecz również doprowadzana jest zawsze świeża woda do wyrobów. Wkładanie wyrobów do płuczki i poruszając nimi również mechanicznie usuwa częściowo warstwę roztworu z powierzchni. Płukanie zanurzeniowe może być jedno- lub wielostopniowe w zależności od tego czy płukanie odbywa się w jednej lub więcej następujących po sobie płuczках. Oprócz płukania zanurzeniowego występuje jeszcze płukanie natryskowe, chemiczne i kombinowane (połączenie płukania zanurzeniowego i natryskowego).

Jednym z kryteriów, dzięki którym dana technika może być określona jako BAT (*Best Available Techniques*), jest minimalizacja strat wody zużywanej do produkcji powłok galwanicznych. Na przykładzie galwanizerni PZL Świdnik można zaobserwować wyraźne zmiany w ilości zużycia wody. W starej galwanizerni PZL Świdnik roczne zużycie wody wynosiło ok. 40 tys. m<sup>3</sup>/rok, głównie na skutek niekontrolowanego przepływu wody w płuczках galwanicznych. Po zastosowaniu nowoczesnych rozwiązań BAT uzyskano oszczędność rzędu 85% [3].

### **1.1.1. Czynniki wpływające na ilość roztworu wnoszonego do płuczki**

Można rozróżnić trzy grupy czynników wpływających na wielkość strat kąpielii przez wynoszenie:

- czynniki związane z obrabianiem wyrobu (kształt, stan powierzchni itp.),
- czynniki związane ze składem i rodzajem kąpielii (lepkość, napięcie powierzchniowe, temperatura itp.),
- czynniki związane z warunkami pracy (sposób zawieszania, szybkość ich wyjmowania, czas obcieku itp.).

Straty kąpielii wskutek wynoszenia w znacznym stopniu są zależne od kształtu pokrywanych wyrobów. Ilość wynoszonej kąpielii zależy od lepkości, im kąpiel ma wyższą lepkość tym wynoszenie jej jest większe. Wzrost temperatury kąpielii ułatwia spływ roztworu z powierzchni wyrobów. Stosowanie w kąpielii środków zwilżających przyczynia się wydatnie do zmniejszenia strat przez wynoszenie. Ilość wynoszonej kąpielii można znacznie zmniejszyć przez:

- pionowe zawieszanie wyrobów,
- zawieszenie wyrobów w sposób umożliwiający punktowy spływ roztworu, a nie liniowy,
- właściwe rozmieszczenie wyrobów na zawieszce tak, aby z wyrobów zawieszanych powyżej roztwór nie spływał na wyroby zawieszane poniżej,
- powolne wyjmowanie wyrobów z kąpielii,
- dostatecznie długi czas obciekania wyrobów nad wanną,
- potrząsanie wyrobami wyjętymi z wanny,
- skośne lub w kształcie litery V położenie poprzecznych prętów zawieszek.

Na ogół przedłużenie czasu obciekania ponad 10 sekund nie zmniejsza już w sposób istotny ilości wynoszonej kąpielii.

Znaczne ilości kąpielii są wynoszone przy obróbce drobnicy w bębnach. Aby zmniejszyć ilość wynoszonej kąpielii, należy stosować wolne obroty bębna przy wyjmowaniu go z kąpielii, ruch obrotowy bębna nad kąpielą oraz dłuższy czas obciekania [3–8].

### **1.1.2. Ruch wody w płuczce**

Ponieważ płukanie jest procesem rozcieńczania kąpielii wynoszonej na opłukiwanych przedmiotach, podstawowym warunkiem dobrej skuteczności płukania jest szybkie i dokładne wymieszanie wody w płuczce. Ruch wody w płuczce może być wywołany przez:

- – jednokierunkowy przepływ wody w płuczce,
- – wprowadzenie wody za pomocą dysz dławiących o działaniu inżektorowym,
- – mieszanie wody przez przepompowywanie,
- – mieszanie wody za pomocą ultradźwięków,
- – mieszanie wody sprężonym powietrzem.

Najbardziej dogodnie i najczęściej stosowane jest mieszanie wody płuczającej sprężonym powietrzem. Wprowadzenie sprężonego powietrza od spodu płuczki powoduje silny ruch burzliwy wody, przez co wskutek jej działania hydrodynamicznego wyniesiona kąpiel jest łatwo usuwana z powierzchni przedmiotów i szybko mieszana z całą zawartością płuczki. Mieszanie wody sprężonym powietrzem daje prawie 7-krotnie lepszą skuteczność płukania niż przy wodzie stojącej. W płuczkach o obsłudze ręcznej najlepiej jest doprowadzić powietrze przewodami perforowanymi od dołu płuczki. Otwory w przewodach perforowanych powinny być nawiercone pod kątem 45° na przemian. Średnica otworów powinna wynosić ok. 3 mm, a odległość otworów 40–80 mm [3–8].

### 1.1.3. Czas płukania i temperatura płukania

W płuczkach galwanicznych, w których czas płukania jest bardzo krótki, jego przedłużenie o 10–15% powoduje ok. 2-krotny wzrost stopnia rozcieńczenia przy burzliwym ruchu wody płuczającej. Jednak ze względów technologicznych obróbki powierzchniowej czas płukania nie może być zbyt wydłużony ze względu na niekorzystny wpływ na powierzchnie obrabianych wyrobów. Dlatego dla utrzymania możliwie krótkiego czasu płukania niezbędne jest przyspieszenie procesu rozcieńczania przez:

- zmniejszenie ilości wynoszonej kąpieli do płuczki,
- podwyższenie temperatury płukania,
- uzyskanie w płuczce przepływu burzliwego,
- odpowiednio technologiczny kształt zawieszek i wyrobów.

Wzrost temperatury wody płuczającej powoduje zmniejszenie lepkości roztworu i wzrost szybkości dyfuzji, a więc w konsekwencji przyspiesza proces płukania. Przy użyciu wody cieplej, gdy zużycie energii na podgrzewanie jest stosunkowo małe, stosuje się niewielki przepływ wody świeżej przez płuczkę. Wodę gorącą stosuje się jedynie w płuczkach bezprzepływowych [3–8].

### 1.1.4. Ilość wody płuczającej

Ilość wody płuczającej, którą należy dostarczyć do płuczki zależy od:

- wymaganego rozcieńczenia, tj. wymaganego kryterium płukania  $R$ ,
- objętości kąpieli wnoszonej do płuczki na powierzchni wyrobów,
- osiągniętej skuteczności płukania,
- stopnia wykorzystania wody płuczającej.

Minimalizację zapotrzebowania wody płuczającej można więc uzyskać przez:

- wprowadzanie kąpieli niskostężeniowych,
- zmniejszenie ilości wnoszonej kąpieli,
- zwiększenie intensywności płukania tj. przede wszystkim mieszanie wody sprężonym powietrzem [3–8].

### 1.1.5. Płukanie wielostopniowe

W warunkach płukania rzeczywistego można w płuczce pojedynczej uzyskiwać tylko niedużą wartość kryterium płukania. W związku z tym przy wymaganiach większego kryterium płukania niezbędne jest stosowanie płukania wielostopniowego. Płukanie wielostopniowe powoduje jednocześnie znaczne zmniejszenie zapotrzebowania wody płuczającej, niezbędnej do uzyskania odpowiedniego rozcieńczenia. W płuczkach przepływowych np. zmniejszenie to następuje w przybliżeniu według krzywej wykładniczej, przy czym wykładnikiem potęgi jest odwrotność liczby stopni płukania. Zmniejszenie zapotrzebowania wody płuczającej wraz ze zwiększeniem stopni płukania podano w tab. 1 [9].

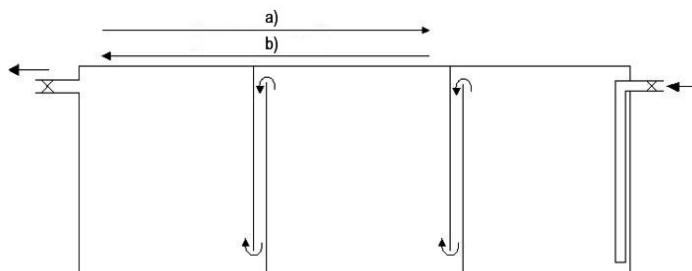
W tab. 1 zapotrzebowanie wody w procentach odniesiono do zapotrzebowania wody dla płuczki jednostopniowej, które przyjęto za 100%. Znaczny jest wpływ płukania wielostopniowego, a zwłaszcza płukania wielostopniowego szeregowego w przeciwnym kierunku, na oszczędność wody płuczającej. Istotne znaczenie dla zmniejszenia zużycia wody ma płuczka druga, a wpływ płuczki trzeciej jest raczej niewielki. Dlatego bardzo często stosuje się pierwszą płuczkę jako płuczkę odzyskową jednostopniową, a następne dwie płuczki przeciwnie z kaskadowym przepływem wody.

Tabela 1

Zmniejszenie zapotrzebowania wody płuczającej wraz ze zwiększeniem stopni płukania [9]

Stopień rozcieńczenia $C_e/C_o$		0,0001	0,001	0,005	0,01
Kryterium płukania $C_o/C_e$		10000	1000	200	100
System płukania		Zapotrzebowanie wody, %			
Płukanie jednostopniowe	1 płuczka	100	100	100	100
	2 płuczki	1,95	6,2	13,5	18,7
Płukanie wielostopniowe z równoległym (oddzielnym) zasilaniem płuczek	3 płuczki	0,65	2,7	7,3	10,8
	2 płuczki	1,0	3,1	6,9	9,6
Płukanie wielostopniowe przeciwprądowe z kaskadowym przepływem wody	3 płuczki	0,2	0,96	2,2	9,6
	2 płuczki	1,0	3,1	6,9	9,6
Płukanie natryskowe	$K = 0,01$	9,2	69	–	–
	$K = 0,02$	4,6	34	133	–
	$K = 0,05$	1,8	14	53	93
	$K = 0,10$	0,9	6,9	26,5	46,5
	$K = 0,20$	0,40	3,5	13,0	23,2
	$K = 0,50$	0,18	1,4	5,3	9,3
K – współczynnik sprawności płukania natryskowego					

Płukanie o zasilaniu równoległym zużywa zależnie od liczby stopni płukania, ok. 2 lub 3 razy więcej wody niż płukanie o zasilaniu szeregowym. Dlatego, jeśli jest to możliwe, należy stosować zasilanie szeregowo jako bardziej oszczędne od zasilania równoległego (rys. 1). Zasilanie równoległe powinno stosować się tylko wtedy, gdy ze względu na różnicę źródeł zasilania poszczególnych płuczek nie można stosować zasilania szeregowego, np. przy zasilaniu płuczek woda o różnej jakości.



Rys. 1. Schemat trójstopniowej płuczki kaskadowej do płukania w przeciwprądzie: a) kierunek płukania części, b) kierunek przepływu wody [9]

## 2. Odpady powstające w procesach mycia, odtłuszczenia. Segregowanie, składowanie i magazynowanie odpadów

W tabeli 2 zestawiono informację o możliwych odpadach powstających w procesach mycia odtłuszczenia, trawienia, przygotowania do cynkowania ogniowego.

Część z wyszczególnionych odpadów należy traktować jako rodzaj półproduktów, które powinny być obrabiane (neutralizowane) w większości przypadków – przy instalacji, gdzie powstają.

Należą do nich np. ścieki popłuczne, zanieczyszczone powietrze odsysane z linii technologicznych, odpady z regeneracji. Postępowanie z nimi będzie opisane w rozdziale dotyczącym neutralizacji odpadów. Natomiast pozostałe i powstałe w wyniku wspomnianej neutralizacji, należy traktować tak, jak przewiduje ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 r (Dz. U. Nr. 62) [4].

Niezwykle istotną sprawą jest odpowiednie segregowanie odpadów. Źle prowadzona praktyka w tym zakresie, często uniemożliwia recykling i utylizację odpadów, a bardzo często utrudnia ich neutralizację. Odpady powinny być segregowane ze względu na skład chemiczny.

Tabela 2

Zestawienie odpadów i ich kody [4, 9, 10]

Nazwa procesu	Powstający odpad	Proponowany kod odpadu
Odtłuszczenie i mycie ręczne w rozpuszczalnikach organicznych	odsysane powietrze znad stanowiska roboczego	
	rozpuszczałniki zabrudzone zanieczyszczeniami mechanicznymi i rozpuszczalnymi	140603 *
	zużyte wkłady filtracyjne, zużyte sorbenty z likwidacji wycieków	140605*
Mycie, odtłuszczenie w węglowodorach alifatycznych klasy A III z zastosowaniem hermetycznych urządzeń myjących	ciecz „wyczerpana” z czyszczenia destylarki	140603*
	zużyte wkłady filtracyjne	140605*
	zużyte sorbenty	140605*
Mycie i odtłuszczenie w roztworach wodnych	powietrze odsysane znad kąpeli	
	ścieki z płukania po myciu i odtłuszczeniu	110112
	odpady olejowe powstałe w wyniku różnych metod regeneracji	120107*
	zużyte: kąpiele odtłuszczające	110113*
	wkłady filtracyjne	150202*
	membrany z mikrofiltracji	150202*
sorbenty z likwidacji wycieków	150202*	



cd. tab. 2

Nazwa procesu	Powstający odpad	Proponowany kod odpadu
Mycie, odtłuszczenie w rozpuszczalnikach chlorowcowych w urządzeniach hermetycznych	ciecz wyczerpana z destylacji zużyte wkłady filtracyjne zużyte sorbety z likwidacji wycieków	140602* 140604* 140604*
Trawienie w kwasach	powietrze odsysane z nad wanien	
	ścieki – popłuczyny po trawieniu	110111*
	zużyte kąpiele	110105*
Regeneracja kąpieli trawiących	FeSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O	110109*
	FeSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	110109*
	roztwór FeCl <sub>2</sub>	110109*
	zużyte wkłady filtracyjne	140604*
	zużyte membrany	140604*
	zużyte żywice jonowymienne	110116*

Odpady z mycia, odtłuszczenia, trawienia, przygotowania do cynkowania ogniowego – posegregowane – należy przechowywać (magazynować) w szczelnych, odpowiednio opisanych pojemnikach. Dobierając pojemnik na odpady, należy kierować się jego wytrzymałością mechaniczną i odpornością chemiczną materiału, z którego jest wykonany. Należy stosować zasady identyczne jak w transporcie substancji niebezpiecznych. Miejsce składowania i pojemniki na odpady powinny zabezpieczać przed emisją odpadów do atmosfery (w postaci par, pyłów i aerozoli) i wydostawaniem się do gleby i wód. W przypadku odpadów palnych – muszą być spełnione przepisy przeciwpożarowe.

Przechowywanie (magazynowanie) odpadów definiowane jest jako czasowe przetrzymywanie lub gromadzenie przed ich transportem, odzyskiem lub unieszkodliwieniem. Istotnym aspektem magazynowania są jednak jego ograniczenia czasowe. Dla odpadów przeznaczonych do odzysku lub neutralizacji – czas magazynowania może wynosić do 3 lat. Z kolei odpady przeznaczone do składowania – mogą być magazynowane nie dłużej niż jeden rok [4].

Składowanie jest jedną z metod unieszkodliwiania odpadów.

Wyszczególnione są następujące rodzaje składowania:

- składowanie na składowiskach obojętnych,
- składowanie przez głębokie zatłaczanie,
- składowanie na składowiskach odpadów niebezpiecznych lub innych niż niebezpieczne,
- składowanie odpadów w pojemnikach w ziemi (np. w kopalni) [4].

Gospodarka odpadami jest bardzo ściśle sformalizowana. Musi być udokumentowana i jest związana ze zdobywaniem zezwoleń, składaniem informacji, opracowywaniem planów gospodarowania odpadami, sprawozdań, naliczaniem opłat, potwierdzaniem ich wnoszenia.

Gospodarka odpadami zależy także od ilości wytwarzanych odpadów. Tylko dobra znajomość aktów prawnych regulujących gospodarkę odpadami – umożliwi właściwe jej prowadzenie [4, 9–12].

## 2.1. Neutralizacja odpadów

Neutralizację odpadów powstałych w procesie mycia można podzielić na poszczególne grupy:

- neutralizacja ścieków poplucznych,
- neutralizacja zużytych kąpielel,
- neutralizacja odpadów pochodzących z regeneracji kąpielel.

### 2.1.1. Neutralizacja ścieków

Ścieki z mycia, odtłuszczania, trawienia, aktywowania, przygotowania do cynkowania ogniowego, zwykle dzieli się na: stężone, do których należą zużyte kąpielel, kwaśne roztwory soli z regeneracji kąpielel i rozcieńczone – z płukania, z absorberów zwykle są łączone razem.

W przypadku, gdy istnieje strumień ścieków pochodzący z trawienia stali nierdzewnych zawierający  $Cr^{+6}$ , należy go wydzielić i wstępnie poddać redukcji do  $Cr^{+3}$ .

Połączone strumienie ścieków zwykle neutralizuje się roztworem NaOH lub mlekiem wapiennym. Strącone wodorotlenki metali i rozpuszczalnych soli oddziela się w osadnikach. W celu przyspieszenia sedymentacji stosuje się koagulanty i flokulanty.

W przypadku trudności z uzyskiwaniem dopuszczalnych stężeń metali w zneutralizowanych ściekach można je obniżyć używając organicznych preparatów siarczkowych, np. TMT-15 firmy Degusa.

Sklarowane ścieki odprowadzane są zgodnie z pozwoleniem wodnoprawnym (pozwoleniem zintegrowanym). Osady odwadnia się na prasie filtracyjnej.

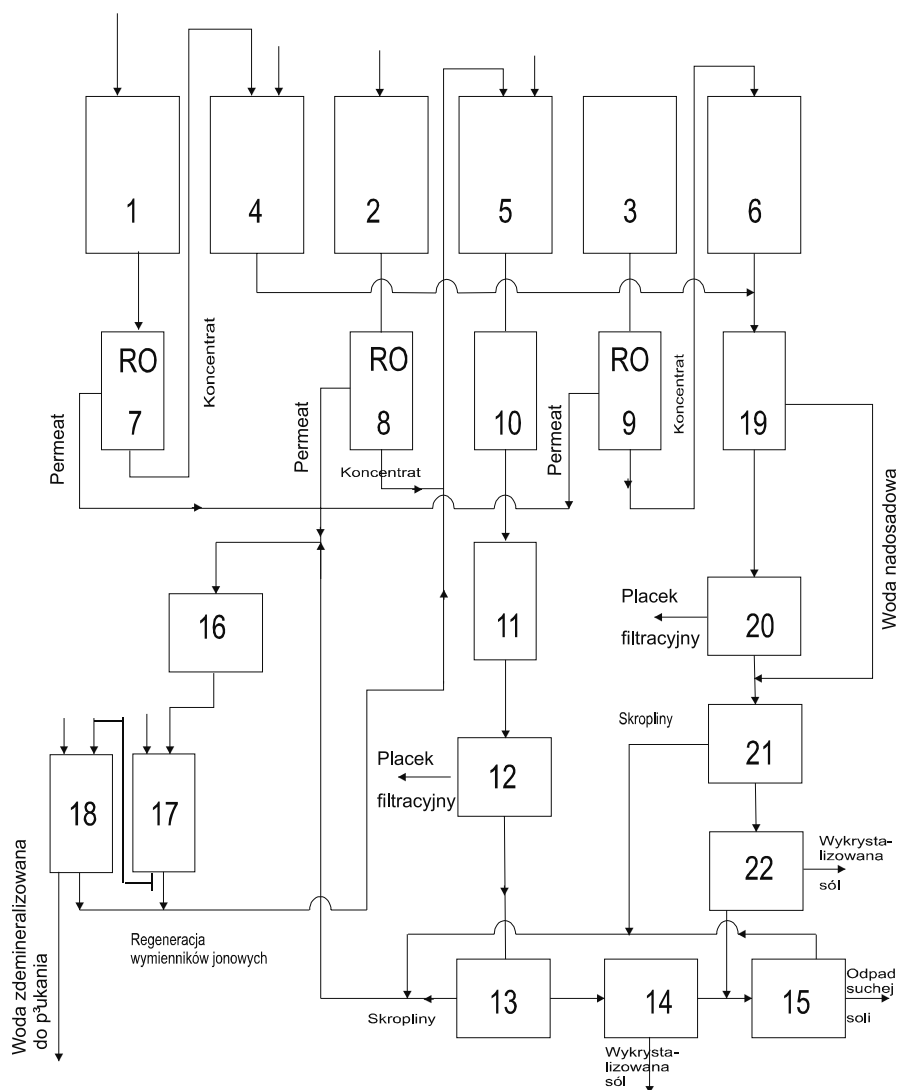
Możliwa jest także inna obróbka ścieków, w której zastosowane są nowoczesne sposoby zatężania ścieków metodami membranowymi (odwrócona osmoza) oraz odzysk wody zdeminielizowanej dzięki zastosowaniu wymienników jonowych. Odwrócona osmoza RO to metoda typowo fizyczna, a jej zastosowanie nie jest źródłem nowych odpadów.

Schemat (rys. 2) przedstawia obróbkę ścieków pochodzących z mycia, odtłuszczania, trawienia stali niestopowych w kwasie solnym i siarkowym, trawienia stali nierdzewnych w mieszaninie kwasów azotowego i fluorowodorowego oraz z przygotowania powierzchni stali do cynkowania ogniowego. Obróbka ścieków w tym przypadku prowadzona jest z zastosowaniem nowoczesnych metod fizycznych i chemicznych.

Z przedstawionej na schemacie (rys. 2) oczyszczalni nie są odprowadzane ścieki, prawie cała woda pracuje w obiegu zamkniętym. Odpadami są odwodnione na prasie filtracyjnej wodorotlenki metali i mieszanka wysuszonych soli. W obróbce ścieków przedstawionym sposobem można odzyskiwać stosunkowo czysty siarczan sodu możliwy do wykorzystania w pewnych gałęziach przemysłu, a także skutecznie zredukować ilość stałych odpadów.

Przedstawione rozwiązanie jest rozwiązaniem dosyć drogim pod względem inwestycyjnym i eksploatacyjnym, jednak coraz ostrzejsze wymagania w zakresie ochrony środowiska wymuszają szukanie nowych metod obróbki ścieków. Stronę ekonomiczną przedstawionej metody, w wielu przypadkach poprawia praktyczny brak nakładów na wodę do produkcji i brak opłat za korzystanie ze środowiska naturalnego.

Zbliżone rozwiązania są dziś stosowane w nowoczesnych zakładach obróbki galwanicznej [8–12].



Rys. 2. Oczyszczanie ścieków w układzie zamkniętym: 1 – zbiornik na popłuczyny po trawieniu stali w HCl i/lub  $H_2SO_4$  z absorbentem po oczyszczeniu powietrza odsysanego z linii trawienia, 2 – zbiornik ze ściekami kwaśnymi z płukania zawierającymi  $Cr^{+6}$ , 3 – zbiornik z popłuczynami z mycia i odfuszczenia w roztworach wodnych, 4 – zużyte kąpiele kwaśne na bazie HCl i/lub  $H_2SO_4$  oraz zużyte roztwory soli po regeneracji kąpeli do trawienia i zużyta kąpiel do nanoszenia topnika, 5 – zużyte kąpiele HF +  $HNO_3$ , 6 – zużyte kąpiele odfuszczone, 7 – instalacja odwróconej osmozy, 8 – instalacja odwróconej osmozy, 9 – instalacja odwróconej osmozy, 10 – redukcja  $Cr^{+6}$  do  $Cr^{+3}$ , 11 – neutralizacja mlekiem wapiennym, 12 – prasa filtracyjna, 13 – wyparka, 14 – krystalizator, 15 – suszarka-parownik, 16 – filtr z węglem aktywowanym, 17 – kationit, 18 – anionit, 19 – neutralizacja roztworem NaOH, 20 – wyparka, 21 – krystalizator [9]

## 2.2. Utylizacja i degradacja odpadów

Część odpadów powstających w procesie regeneracji kąpeli służących do trawienia, wykorzystuje się w innych gałęziach przemysłu. Przykładowo uwodnione siarczany żelaza II wykorzystywane są przy produkcji barwników, atramentu, zapraw do farbowania wełny, jako środek do impregnacji drewna, a także w produkcji niektórych preparatów owadobójczych oraz mogą być potencjalnym surowcem do produkcji  $H_2SO_4$ . Sole żelaza III są często stosowane w procesach unieszkodliwiania ścieków i uzdatniania wody jako koagulanty.

Wodorotlenki żelaza uzyskiwane z unieszkodliwianych ścieków potrawiennych mogą być wykorzystywane jako surowiec wtórny w hutnictwie żelaza. To rozwiązanie dotyczy jednak przede wszystkim odpadów potrawiennych powstających w hutach. Jednak huty zwykle nie są zainteresowane świadczeniem usług w utylizacji tego typu odpadów.

Wykorzystywany jest także odzyskowy olej z procesów mycia i odtłuszczenia. Aby jednak mógł służyć jako paliwo, np. w kotłowniach, musi być dobrze odwodniony.

Olej otrzymywany z regeneracji kąpeli myjących na wirówkach i metodą mikrofiltracji zawiera wystarczającą ilość oleju i może służyć jako paliwo.

Przedstawione przykłady obrazują gospodarcze wykorzystanie niektórych odpadów powstających w procesach mycia, odtłuszczenia, trawienia, aktywacji i przygotowania do cynkowania ogniowego.

Skala gospodarczego wykorzystania odpadów jest różna u rozmaitych producentów i zależy między innymi od ilości powstającego odpadu. Inne odpady mogą być unieszkodliwiane w specjalistycznych spalarniach, cementowniach, cegielniach, wytwórniach keramzytu, ciepłowniach, elektrociepłowniach, elektrowniach, hutach. Oprócz specjalistycznych spalarni do odpadów niebezpiecznych (których jest niewiele w naszym kraju), omawiane odpady mogą być bezpiecznie unieszkodliwiane w cementowniach. Proces technologiczny w nich prowadzony wymaga temperatury ok.  $1400^{\circ}C$ . W tej temperaturze rozkładają się praktycznie wszystkie związki organiczne. Natomiast metale ciężkie wbudowują się trwale w strukturę krystaliczną klinkieru i nie są później wymywane z betonu przez wodę. Natomiast wykorzystywanie cegielni jako zakładu unieszkodliwiania odpadów jest problematyczne. Temperatura  $900^{\circ}C$ , która jest typową temperaturą stosowaną podczas wypalania cegły jest niewystarczająca do rozłożenia niektórych związków. Stwierdzono także, że metale ciężkie wprowadzone do cegły jako odpady – są dosyć łatwo wymywane z niej przez wodę.

Unieszkodliwianie odpadów niebezpiecznych przez mieszanie ich z betonem, w większości przypadków jest niedopuszczalne. Składniki odpadu niebezpiecznego łatwo uwalniają się z betonu. Odpady można także poddać składowaniu, jeśli dotyczy to odpadów niebezpiecznych. Składowanie musi być realizowane na składowisku dla odpadów niebezpiecznych [4, 9–12].

## 3. Podsumowanie

Utylizacja wód popłucznych to jeden z większych problemów, z jakim boryka się przemysł maszynowy. Opisane w powyższym opracowaniu technologie gwarantują oszczędzanie wody technologicznej oraz usuwanie niebezpiecznych dla środowiska składników będących odpadem po produkcyjnym.

Jednym z ważniejszych sposobów ochrony środowiska w tym zakresie jest stosowanie układów zamkniętych przy wykorzystaniu wód popłucznych oraz odseparowania odpadów stałych, które można po odpowiedniej obróbce wykorzystać na przykład w przemyśle budowlanym.

## Literatura

- [1] Praca zbiorowa: *Ścieki przemysłowe*, Warszawa 1975.
- [2] Rozporządzenie Ministra Gospodarki Przestrzennej i Budownictwa z dnia 27.01.1994 w sprawie BHP przy stosowaniu środków chemicznych do uzdatniania wody i oczyszczania ścieków.
- [3] Nowosielski R., Spilka M., *Ekologiczna optymalizacja operacji płukania w galwanicznej obróbce metali*, Mat. Konf. M3E'2000, Gliwice 2000.
- [4] Ustawa o odpadach z 27 kwietnia 2001. Dz. U. 2001 Nr 62, poz. 628
- [5] Andziak J., Błachowicz E., Kieszkowski M., Rogalski Z., Tomassi P., *Ekologiczne technologie obróbki powierzchniowej i cieplnej metali*, Mat. Konf. Ochrona środowiska w obróbce powierzchniowej metali, Poznań 2001.
- [6] *Poradnik galwanotechnika*, Praca zbiorowa, WNT, 2002.
- [7] Przystosowanie galwanizerni krajowych do obowiązujących regulacji prawnych polskich i Unii Europejskiej : warsztaty pod patronatem Ministerstwa Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej Ministerstwa Nauki i Informatyzacji, Warszawa, 28 maja 2004.
- [8] Wójcik P., *Postęp w wannie galwanicznej*, Środowisko, 2007.
- [9] *Optymalizacja gospodarki materiałami eksploatacyjnymi i odpadami w przemyśle – baza danych innowacyjnych rozwiązań*, Praca zbiorowa pod red. M. Moszumański, B. Szupernak; autorzy: W. Ćwiąkalski, J. Fąfara, M. Kędra, M. Kopciuch, J. Kopeć, K. Kwolek, J. Nagnajewicz, C. Sanetra, M. Wojnowska, Zakład Zaawansowanych Technologii i Konstrukcji CERMET-TECHNIKA, Rzeszów 2007.
- [10] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 23 lipca 2009 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy procesach galwanotechnicznych.
- [11] Rubel E., Tomassi P., Ziółkowski J., *Najlepsze Dostępne Techniki (BAT). Wytyczne dla powierzchniowej obróbki metali i tworzyw sztucznych*, Instytut Mechaniki precyzyjnej, Warszawa 2009.
- [12] Rubel E., Szmigielska K., *Analiza stanu techniki w zakresie Najlepszych Dostępnych Technik dla branży obróbki powierzchniowej metali – IMP, MŚ, 2010.*



RYSZARD MOSZUMAŃSKI, DARIUSZ MIERZWIŃSKI

## MINIMALIZACJA ODPADÓW Z WYBRANYCH KĄPIELI GALWANICZNYCH

---

### MINIMIZE WASTE FROM SELECTED ELECTROPLATING BATHS

#### Streszczenie

Chemiczna obróbka powierzchni metali znajduje szerokie zastosowanie w praktyce przemysłowej. Poprzedza ona wiele ważnych operacji technologicznych, wpływając w istotny sposób na ich jakość. Szczególne znaczenie ma chemiczna obróbka powierzchni przed nakładaniem powłok ochronnych, np. malarskich i galwanicznych; od prawidłowego przygotowania powierzchni zależy bowiem w znacznym stopniu jakość i właściwości ochronne tych powłok. Ujemnym skutkiem powyższych zabiegów są zanieczyszczone kąpiele galwaniczne wymagające skomplikowanych procesów mających na celu ich utylizację.

*Słowa kluczowe: powłoki galwaniczne, kąpiele galwaniczne, utylizacja*

#### Abstract

The chemical treatment of metal surfaces is widely used in industrial practice. It is preceded by several important technological operations, affecting a significant impact on their quality. Of particular importance is the chemical treatment of surfaces, before the application of protective coatings, such as paint and galvanic. Proper preparation of the surface determines the quality and the protective properties of these coatings. The negative effects of the outlined process are contaminated plating baths which require complicated processes of their utilisation.

*Keywords: shell galvanic, galvanic baths, waste*



## 1. Przygotowanie powierzchni metali pod powłoki galwaniczne

Aby powłoki galwaniczne miały wymaganą trwałość i estetykę muszą być nakładane na gładką i fizycznie czystą powierzchnię chronionego metalu. Ponieważ powierzchnie wyrobów są zwykle chropowate i silnie zanieczyszczone, należy je wstępnie przygotować stosując najczęściej obróbkę mechaniczną umożliwiającą:

- usunięcie tlenków i innych zanieczyszczeń lub uszkodzeń warstwy powierzchniowej jak np. wżery, zagniecenia, rysy, plamy itp.,
- zmniejszenie chropowatości i falistości powierzchni,
- nadanie połysku lub innej ozdobnej faktury.

Udział obróbki mechanicznej przy przygotowaniu powierzchni do pokrycia jest dość duży. Obserwuje się zastępowanie tradycyjnego szlifowania polerowania taśmami, nowoczesnymi mniej pracochłonnymi metodami, jak obróbka hydrościerna i obróbka wibracyjna luźnym ścierniwem. Dotyczy to przede wszystkim produkowania drobnych części w ilościach masowych.

W celu uzyskania powłoki ochronno-dekoracyjnej o odpowiedniej jakości i dobrej przyczepności należy powierzchnie metalu lub stopu podłoża bardzo dokładnie oczyścić z olejów, tłuszczów i produktów korozji. Nawet minimalne pozostałe ilości tłuszczów powodują złuszczenie się nałożonej warstwy metalu, a nieusunięcie dokładne produktów korozji może być przyczyną powstawania ognisk korozji pod nałożoną powłoką. Stosowany ogólnie proces przygotowania powierzchni przed osadzeniem powłok galwanicznych składa się z kilku lub nawet kilkunastu następujących po sobie operacji [1–3].

### 1.1. Odtłuszczenie

W zależności od wymaganego stopnia odtłuszczenia rozróżnia się odtłuszczenie wstępne i właściwe. Odtłuszczenie właściwe może być chemiczne lub elektrochemiczne. Odtłuszczenie wstępne polega na usunięciu tłuszczu po obróbce mechanicznej, pozostałości po szlifowaniu lub polerowaniu oraz środków do konserwacji okresowej lub transportu. Odtłuszczenie wstępne wykonywane jest na ogół w myjkach, w roztworach dobranych w zależności od typu myjki i rodzaju materiału, z którego wykonane są części.

Odtłuszczenie chemiczne przeprowadza się w roztworach alkalicznych. Opracowanie składu alkalicznej kąpieli do odtłuszczenia wymaga pewnego doświadczenia, przeprowadzenia szeregu prób, które zapewniłoby dokładne odtłuszczenie przedmiotu bez wywołania szkodliwych reakcji ubocznych jak: czernienie, częściowe wytrawienie. Stosowany jest cały szereg zestawów roztworów do odtłuszczenia chemicznego, jakkolwiek niewiele różnią się od siebie. Odtłuszczenie chemiczne jest niekiedy niedoceniane i pomijane w schemacie technologicznym. Jednakże jest ono bardzo ważne przy prawidłowym przygotowaniu powierzchni. Wieszak lub kosz z przedmiotami obrabianymi zanurza się w roztworze o odpowiednim składzie, ogrzanym do wymaganej temperatury. Wymagany jest wymuszony ruch roztworu w wannie wywołany mieszaniem lub pompowaniem. Odtłuszczenie chemiczne przebiega dość wolno, dlatego roztwór odtłuszczający powinien być tak dobrany, aby nie powodował wytrawień odtłuszczanych przedmiotów. Można stosować zwilzacze w celu obniżenia napięcia powierzchniowego.

W zasadzie kąpiele stosowane do odtłuszczenia chemicznego mogą być też stosowane do odtłuszczenia elektrochemicznego z tym tylko zastrzeżeniem, że nie należy stosować zwilzaczy powodujących pienienie. Odtłuszczenie elektrochemiczne jest ostatnim, praktycz-

nie najdokładniejszym odtłuszczeniem przed aktywacją i nakładaniem właściwej powłoki galwanicznej. Oddziaływanie składników kąpeli na tłuszcze wspomagane jest mieszaniem przez wydzielające się na powierzchni przedmiotów gazy, wodór w przypadku odtłuszczenia katodowego, tlen w przypadku odtłuszczenia anodowego. Odtłuszczenie katodowe jest skuteczniejsze, jednak związane to jest z nawodorowaniem przedmiotów odtłuszczających. W procesie odtłuszczenia elektrochemicznego zwiększenie stężenia składników kąpeli, gęstości prądu lub temperatury oraz przedłużenie czasu odtłuszczenia poza niezbędne minimum wpływa na przyspieszenie reakcji ubocznych, wywołujących niepożądane skutki, np. czernienie, wytrawienie itp. [1–3].

## 1.2. Płukanie

W technologii pokryć galwanicznych poszczególne operacje oddzielone są od siebie płukaniem. Stanowi ono tamę dla przenoszenia zarówno zanieczyszczeń, jak i roztworów stosowanych w innych etapach obróbki. W efekcie stosowania wielu płukań następuje dokładne przygotowanie powierzchni, a więc poprawa jakości otrzymywanych powłok. Płukania stanowią ok. 50% operacji galwanicznych. Płukanie można przeprowadzić w wodzie gorącej (80–90°C) lub zimnej, tj. w temperaturze pokojowej. Jako zasadę ogólną należy przyjąć, że płukanie gorące w procesie przygotowania powierzchni stosuje się zawsze bezpośrednio po operacji odtłuszczenia. Wynika to z konieczności możliwie szybkiego spłukania obecnych na powierzchni mydeł, które w przypadku spłukiwania zimną wodą ulegają żelowaniu i są bardzo trudne do usunięcia. Płukanie w wodzie gorącej trwa ok. 15 sekund przy równoczesnym intensywnym poruszaniu wieszakiem i mieszaniu wody sprężonym powietrzem, po czym następuje płukanie w wodzie zimnej. Ze względów oszczędnościowych, płukanie zimne przeprowadza się w płuczce dwu- lub trzystopniowej, stosując zasadę przeciwprądu. Szczególna dokładność operacji płukania jest wymagana w przypadku następujących po sobie operacji w kąpielach cyjankowych i kwaśnych [1–3].

## 1.3. Trawienie

Przedmioty poddawane obróbce galwanicznej zawierają na powierzchni produkty korozji często niewidoczne dla oka; są to głównie tlenki lub zasadowe sole metalu podłoża. Oczyszczanie powierzchni podłoża z produktów korozji następuje przez trawienie w kwasach, a bardzo rzadko w ługach. Trawienie to można wykonywać sposobem chemicznym przez zanurzenie w kąpeli trawiącej bądź elektrochemicznie. Wybór metody zależy od rodzaju podłoża, właściwości i grubości warstwy produktów korozji. Przedmioty poddawane trawieniu powinny być bardzo dokładnie odtłuszczone i wypłukane. Do usuwania produktów korozji z materiałów najczęściej obrabianych w galwanizerniach (jak stале, żeliwo, miedź, mosiądz itp.) stosuje się zazwyczaj kwas siarkowy lub kwas solny. Kwas azotowy po rozcieńczeniu używany jest do trawienia magnezu i jego stopów. W zależności od materiału, jaki poddajemy trawieniu, oraz od tego jaki związek podczas trawienia chcemy rozpuścić, stosujemy kwas: fluorowodorowy, chromowy, amidosulfonowy, fluoroborowy, cytrynowy, a w przypadku trawienia stopów aluminium oraz w specjalnych przypadkach cynku przeprowadza się ich trawienie w 5–10% roztworze wodorotlenku sodu [1–3].

## 2. Klasyfikacja powłok galwanicznych w zależności od ich przeznaczenia

Stosowane w praktyce powłoki galwaniczne z punktu widzenia ich przeznaczenia można podzielić na następujące grupy:

- powłoki ochronne – mające za zadanie wyłącznie ochronę metalu podłoża przed korozją,
- powłoki dekoracyjne – nakładane dla poprawy wyglądu zewnętrznego powierzchni (barwa, połysk, gładkość),
- powłoki ochronno-dekoracyjne – stosowane, jako ochrona przed korozją z jednoczesnym nadaniem i zachowaniem właściwości dekoracyjnych powierzchni metalu podłoża,
- powłoki techniczne – stosowane w celu uzyskania określonych właściwości fizycznych lub technologicznych powierzchni, np. zwiększenie odporności na ścieranie, zmiana wymiarów (regeneracja) itp.

Ze względu na sposób nakładania lub wytwarzania powłok, powłoki możemy podzielić na:

- 1) powłoki elektrolityczne:
  - jednowarstwowe,
  - wielowarstwowe,
- 2) powłoki osadzane metodą chemiczną (chemiczne),
- 3) powłoki konwersyjne:
  - wytwarzane chemicznie,
  - wytwarzane elektrochemicznie.

Powłoki ochronne z punktu widzenia mechanizmu ochrony metalu podłoża przez powłoki możemy podzielić na:

- 1) powłoki anodowe – z metalu, który w określonym środowisku korozyjnym wykazuje potencjał niższy od potencjału metalu podłoża i w związku z tym nie tylko izoluje go od otaczającego środowiska, lecz również chroni elektrochemicznie, ulegając sam korozji; w przypadku powstania ogniwa elektrochemicznego korozji ulega metal powłoki (np. powłoki cynkowe i kadmowe na stali),
- 2) powłoki katodowe – z metalu, który w określonym środowisku korozyjnym wykazuje potencjał elektrochemiczny wyższy od potencjału metalu podłoża i w związku z tym chroni go przez odizolowanie jego powierzchni od otaczającego środowiska; w przypadku powstania ogniwa elektrochemicznego korozji ulega metal podłoża [1–3].

## 3. Powłoki ochronne

Jako typowe powłoki ochronne na stali stosowane są głównie powłoki anodowe, do których należą powłoki cynkowe i kadmowe. Grubość powłok galwanicznych dla poszczególnych zastosowań ustala się biorąc pod uwagę szybkość korodowania i stopień agresywności korozyjnej środowiska. Zarówno w odniesieniu do powłok cynkowych, jak i kadmowych należy podkreślić celowość ich dodatkowego zabezpieczenia za pomocą powłok chromianowych i wynikających stąd korzyści. Należy zaznaczyć, że w ostatnim okresie powłoki kadmowe są eliminowane ze względu na toksyczne działanie kadmu. Jednym z mechanizmów zwiększenia odporności korozyjnej powłok cynkowych jest ich pasywowanie [4–9].

### 3.1. Powłoki cynkowe

Powłoki cynkowe galwaniczne są szeroko stosowane do ochrony powierzchni żeliwa i stali przed korozją. Szczególnie duże ilości cynku zużywa się w przemyśle do pokrywania blach, taśm, drutów stalowych i wszelkiego rodzaju drobnicy.

W odpowiednich kąpielach (np. aminowych) i przy zastosowaniu właściwego procesu technologicznego można galwanicznie cynkować wyroby sprężyste bez obawy wystąpienia kruchości wodorowej. W ostatnich latach obserwuje się coraz szersze zastosowanie w przemyśle cynkowania z połyskiem. Błyszczące powłoki cynkowe, pokryte dodatkowo niebieskawą warstewką chromianową, mogą w niektórych zastosowaniach ze względu na podobne zabarwienie i połysk zastępować powłoki dekoracyjne Cu-Ni-Cr. W praktyce występuje kilkanaście składów kąpeli do cynkowania. Wybór składu kąpeli zależy od:

- rodzaju urządzenia; stacjonarne czy obrotowe,
- wymaganych właściwości powłoki,
- zastosowanie powłoki.

#### 3.1.1. *Kąpiele do cynkowania*

##### 3.1.1.1. *Kąpiele kwaśne*

Do kąpeli kwaśnych pracujących przy pH ok. 4 zalicza się kąpiele siarczanowe, chlorkowe i fluoroboranowe otrzymywane – zgodnie z ich nazwą – z siarczanu, chlorku lub fluoroboranu cynkowego. Najbardziej rozpowszechnione i najdogodniejsze w obsłudze są kąpiele siarczanowe [10–14].

##### 3.1.1.2. *Kąpiele wysokocyjankowe*

Kąpiel wysokocyjankowa jest najbardziej uniwersalną kąpielą do cynkowania z uwagi na właściwości, takie jak: duża głębokość, charakterystyczna zależność wydajności katodowej od gęstości prądu, duże rozdrobnienie ziarna osadzanych powłok w szerokim zakresie roboczych gęstości prądu. Nie udało się dotychczas zastąpić kąpeli wysokocyjankowej innymi kąpielami o właściwościach nietoksycznych [10–14].

##### 3.1.1.3. *Kąpiele średniocyjanowe*

Kąpiele średniocyjanowe do cynkowania są pochodnymi kąpeli wysokocyjankowej, w której stężenie Zn (II) i NaCN jest obniżone do połowy. Właściwości tych kąpeli są podobne do kąpeli wysokocyjankowych, a jakość osadzanych powłok nie wykazuje istotnych różnic. Kąpiele średniocyjanowe są bardziej ekonomiczne (mniejsze zużycie cyjanków, mniejsze koszty uzdatniania ścieków), co wpływa na poprawę środowiska przez zmniejszenie zasolenia ścieków [10–14].

##### 3.1.1.4. *Kąpiele alkaliczne*

Kąpiele alkaliczne są rzadziej stosowane ze względu na trudności eksploatacyjne. Stosuje się je głównie w urządzeniach obrotowych. Z uwagi na problemy ochrony środowiska powinna być one bardziej rozpowszechniona. Kąpiele alkaliczne dają najmniejsze zasolenie ścieków i minimalną ilość odpadów [10–14].

### 3.1.2. Regeneracja i konserwacja kąpeli do cynkowania

#### 3.1.2.1. Kąpiele kwaśne

Konserwacja kąpeli polega na korygowaniu pH, uzupełnianiu według analizy brakującymi składnikami oraz na usuwaniu szkodliwych zanieczyszczeń. Wartość pH kąpeli jest kontrolowana dwa razy na zmianę i jej wartość nastawia się za pomocą kwasu siarkowego. Kontrolę składu kąpeli przeprowadza się początkowo co dwa, a następnie co trzy dni. W międzyczasie uzupełnienie kąpeli można przeprowadzać według statystycznie wyznaczonych ubytków poszczególnych składników. Poziom dekstryny należy dozować zgodnie z wynikami badań w komórce Hulla. Komórka Hulla jest to mała wanna galwaniczna, w której katoda umieszczona jest w pewnej odległości pod kątem  $51^\circ$  w stosunku do anody, dzięki czemu na poszczególnych fragmentach katody osadzanie metalu przebiega przy innej gęstości prądu.

Zanieczyszczenia mechaniczne usuwa się przez ciągłą filtrację. Wydajność pompy filtra powinna być tak dobrana, ażeby w ciągu jednej godziny była przefiltrowana cała kąpiel z wanny. Anody powinno umieszczać się w workach z tkaniny wykonanej z polichlorku winylu, co zapobiega przedostawaniu się szlamu anodowego do kąpeli. Zanieczyszczenie kąpeli obcymi metalami wpływa nie tylko na nieodpowiedni wygląd osadzonych powłok, lecz powoduje również znaczny spadek ich odporności na korozję. Zanieczyszczenia należy usuwać przez długotrwałą elektrolizę kąpeli, rozpoczynając od małej gęstości prądu,  $0,25 \text{ A/dm}^2$ , a kończąc na ok.  $1 \text{ A/dm}^2$  [10–14].

#### 3.1.2.2. Kąpiele wysokocyjankowe i średniocyjankowe

Analizę kąpeli wykonuje się na zawartość cyjanku, cyjanku sodowego całkowitego, wodorotlenku i węglanu sodowego. Zawartość cynku i cyjanku sodu sprawdza się codziennie, wodorotlenek sodowy oznacza się co trzy dni, a węglan sodowy co dwa tygodnie. Najczęściej spotykane zanieczyszczenia to metale obce, wpływają one na wygląd zewnętrzny powłoki i na odporność na korozję. Aby uniknąć nagromadzonych zanieczyszczeń w kąpeli, anody cynkowe muszą być wykonane z cynku dużej czystości. Do innych zanieczyszczeń, które mogą występować w kąpielach alkaliczno-cyjankowych do cynkowania, zalicza się: żelazocyjanek sodu, węglan sodowy, związki organiczne oraz oleje i tłuszcze.

Węglany są zawsze obecne w kąpeli do cynkowania i powstają wskutek absorpcji dwutlenku węgla z powietrza i w pewnych warunkach w wyniku anodowego utleniania cyjanków. Gdy stężenie węglanu sodowego osiągnie wartość  $60\text{--}120 \text{ g/l}$ , (w zależności od temperatury pracy i składu kąpeli) zaczyna on wykryzalizowywać się z kąpeli. Zbyt duże stężenie węglanów powoduje wzrost zużycia dodatków blaskotwórczych, spadek przewodności kąpeli i ziarnistości powłok cynkowych. Jedyną ekonomiczną metodą usuwania węglanów z kąpeli jest przepompowanie jej do innej wanny o temperaturze  $0\text{--}5^\circ\text{C}$ , co spowoduje po około 12 godz. ich wytrącenie. Zawartość węglanu sodowego nie powinna przekraczać  $60 \text{ g/l}$ . Oczyszczanie kąpeli z zanieczyszczeń powinno być przeprowadzane ze względów ekonomicznych najlepiej raz na tydzień w oddzielnej wannie zapasowej po zadaniu odpowiedniej ilości siarczku lub wielosiarczku w celu wytrącenia osadu. Po opadnięciu osadu czystą kąpiel dekantuje się do wanny roboczej [10–14].

### 3.1.2.3. *Kąpiele alkaliczne*

Regeneracja kąpiele polega na uzupełnianiu brakujących składników według wyników analizy oraz dodatku blaskotwórczego według prób w komórce Hulla. Stężenie cynku można utrzymać na prawidłowym poziomie przy stosowaniu praktycznie dobranej powierzchni anod. Stężenie wodorotlenku sodowego zmniejsza się podczas pracy kąpiele wskutek wynoszenia go na cynkowanych częściach oraz reakcji  $\text{CO}_2$  z powietrza. Ubytek należy systematycznie uzupełniać. Stężenie węglanu sodowego systematycznie wzrasta w czasie eksploatacji kąpiele wskutek wyżej wymienionej reakcji. Po przekroczeniu stężenia  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w kąpiele ok. 60 g/l należy nadmiar węglanu usunąć przez wymrożenie. Stężenie cynku i wodorotlenku sodowego w kąpiele należy oznaczyć analitycznie raz na trzy dni, a stężenie węglanu sodowego raz na tydzień. W przypadku występowania ciemnego zabarwienia powłoki przy małych gęstościach prądu należy uzupełnić kąpiel tiomocznikiem w ilości ok. 0,2 g/l. W celu poprawy połysku powłoki cynkowej i jej przyczepności do podłoża dodaje się do kąpiele winianu sodowo-potasowego w ilości ok. 0,75 g/m<sup>2</sup> lub ok. 1 g/m<sup>2</sup> pocynkowanej powierzchni. Zanieczyszczenie metalami ciężkimi powoduje zmniejszenie połysku, pogorszenie wgłębności i zdolności krycia. Zanieczyszczenie takie usuwa się przez zastosowanie małych prądów używając falistych blach jako katody. W celu zapobieżenia nagromadzeniu się zanieczyszczeń metalami ciężkimi należy stosować anody o bardzo wysokiej czystości [10–14].

## 3.2. Powłoki chromowe

Szerokie zastosowanie w produkcji powłok ochronnych znalazły powłoki chromowe. W atmosferze powietrza chrom nie zmienia barwy, jest odporny na działanie kwasów organicznych, jak również na kwas azotowy i siarkowodór. Ze względu na wysoką twardość powłoki chromowe znalazły szerokie zastosowanie w technice, tzw. chromowanie techniczne. W tym celu nakłada się grubsze warstwy chromu, przeciętnie 0,005–0,2 mm, a w niektórych przypadkach np. przy regeneracji do 1 mm.

Również chromowanie dekoracyjne znalazło szerokie zastosowanie w praktyce. Cienka powłoka chromowa nałożona na błyszczącą powłokę niklową pozostaje niezmienna w normalnych warunkach atmosferycznych, co daje estetyczny wygląd przez szereg lat [10–14].

### 3.2.1. *Kąpiele do chromowania*

#### 3.2.1.1. *Kąpiele siarczanowe niskostężeniowe*

Konwencjonalne kąpiele siarczanowe do chromowania mają stosunkowo duże stężenie bezwodnika chromowego 250–400 g/l. Z czasem stwierdzono możliwość osadzania technicznie dobrych powłok chromowych z kąpiele siarczanowych zawierających stosunkowo małe stężenie kwasu chromowego. Optymalny skład i najbardziej efektywne parametry pracy tej kąpiele są następujące:  $\text{CrO}_3$  75 ± 5 g/l,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  6 ± 2 g/l plus katalizator (wybłyszczacz) 0,15 g/l. W kąpiele tej za optymalny stosunek  $\text{CrO}_3$  :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  uznano 100: 0,7 ± 0,2, natomiast stężenie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  powinno wynosić 2,0–2,5 g/l, temperatura pracy 50 ± 3°C, katodowa gęstość prądu 15–30 A/dm<sup>2</sup>, wydajność katodowa 26–30%, a szybkość osadzania powłoki o grubości 1 μm wynosi 1,5–3,3 minuty.



Najbardziej rozpowszechnioną kąpielą do chromowania jest kąpiel siarczanowa zwana konwencjonalną. Ustalono, że najlepszym elektrolitem do chromowania jest wodny roztwór bezwodnika kwasu chromowego z dodatkiem niewielkiej ilości anionów  $\text{SO}_4^{2-}$  i chromu trójwartościowego. Stosunek  $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$  (100 : 1).

#### 3.2.1.2. Kąpiel czterochromianowa

Innym rodzajem kąpeli do chromowania jest kąpiel czterochromianowa. Charakteryzuje się, tym, że oprócz trzech składników tj.  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{Cr}^{3+}$ , zawiera również  $\text{NaOH}$  w ilości 40–60 g/l. Kąpiel eksploatowana jest w temperaturze pokojowej z wydajnością 28–33%. Uzyskiwane z tej kąpeli powłoki są szare, matowe i szczelne, bez siatki spękań oraz stosunkowo miękkie, nadające się do polerowania.

#### 3.2.1.3. Kąpiel do chromowania drobnicy

Kąpiel ta zawiera jako katalizator jedynie kwas fluorokrzemowy lub jego sole. Z kąpeli tej można uzyskać powłoki błyszczące już przy gęstości prądu ok. 3 A/dm<sup>2</sup> i w temperaturze 20–23°C. Wadą jest jej krótka żywotność, przy czym nie można jej zregenerować. Cechuje ją duża wgłębność oraz duża wydajność prądowa. Powłoki otrzymane z tej kąpeli są szczelne, jednak szare, matowe i miękkie, nadają się jako dekoracyjne dopiero po polerowaniu.

Do chromowania drobnych elementów stosuje się kąpiel z fluorkiem sodowym jako katalizatorem procesu chromowania w specjalnych do tego celu przeznaczonych aparatach obrotowych. Kąpiele te spełniają podstawowy warunek, tj. osadzanie się błyszczących warstw chromowych następuje już przy bardzo małej gęstości prądu.

#### 3.2.1.4. Chromowanie techniczne

Obok chromowania ochronnego i dekoracyjnego bardzo duże znaczenie w technice ma chromowanie techniczne. Kąpiel do chromowania technicznego charakteryzuje bardzo małą zdolność krycia oraz bardzo nierównomierne osadzanie chromu. Te dwie właściwości kąpeli powodują największe trudności, szczególnie w procesie chromowania technicznego. Konsekwencją tego jest osadzanie się w czasie chromowania warstw grubych, na ostrych krawędziach i wystających części powierzchni oraz brak pokrycia w otworach i zagłębieniach. Zazwyczaj do otrzymywania technicznych warstw chromu stosuje się temperaturę 55°C, a katodowa gęstość prądu wynosi 35–55 A/dm<sup>2</sup>. Przy tych parametrach otrzymuje się powłoki gładkie, dość błyszczące i o twardości rzędu 950–1100 HV.

Wadą procesu chromowania jest wydzielanie się wodoru, który dyfunduje w głąb materiału podłoża powodując kruchość wodorową. Proces odwodorowania polega na ogrzaniu części do temperatury 180–200°C i wytrzymaniu minimum 2 godz.

#### 3.2.2. Regeneracja i konserwacja kąpeli do chromowania

W czasie procesu chromowania należy zwrócić uwagę na temperaturę, poziom kąpeli i natężenie prądu. Dopuszczalne wahania temperatury nie powinny być większe od  $\pm 1^\circ\text{C}$  od wartości założonej. Ubytek kąpeli spowodowany parowaniem i jej wynoszeniem należy uzupełnić w miarę możliwości przed rozpoczęciem pracy procesu chromowania. Przy długotrwałym chromowaniu można uzupełniać kąpiel przez dolewanie ciepłej wody ma-



łymi porcjami w rogach wanny. Codziennie należy sprawdzać aerometrem gęstość kąpeli i według jego wskazań uzupełniać składnik podstawowy. Raz na dwa tygodnie należy oznaczyć analitycznie  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , a raz na trzy miesiące wykazuje się analizę na zanieczyszczenie kationami (miedzi, żelaza, cynku) w zależności od tego, którym metalem kąpiel może być zanieczyszczona. Kąpiele do chromowania są bardzo wrażliwe na zanieczyszczenia obcymi anionami. Z tych względów należy szczególnie zwrócić uwagę na dokładne płukanie zawieszek przed chromowaniem. Kąpiele siarczanowe należy uzupełniać roztworem kwasu chromowego zawierającego nie więcej niż 0,25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w stosunku do  $\text{CrO}_3$ , natomiast inne kąpiele uzupełnia się roztworem kwasu chromowego całkowicie oczyszczonego z jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ . W razie wzrostu w kąpeli do chromowania zawartości  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  powyżej 10 g/l kąpiel należy zregenerować przez utlenienie anodowe Cr(III) do Cr(IV). Utlenienie prowadzi się przy dużej powierzchni anod i małej powierzchni katod, w podwyższonej temperaturze. Wanny stacjonarne należy raz na kwartał, a wanny w automatach 3–4 razy na miesiąc opróżnić, przepompowując zawartość do wanny zapasowej, oczyścić ze szlamu i sprawdzić stan techniczny wanny. Gdyby zawartość kwasu siarkowego w kąpeli wzrosła ponad dopuszczalną wartość, należy jego nadmiar wytrącić węglanem borowym. Ilość węglanu borowego oblicza się przyjmując, że na każdy gram  $\text{H}_2\text{SO}_4$  należy używać 2 g  $\text{BaCO}_3$  [10–14].

## 4. Wytrącanie i wydzielanie metali ze ścieków galwanicznych

Podczas neutralizacji ścieków wytrącają się zawarte w nich metale najczęściej w postaci trudno rozpuszczalnych wodorotlenków. Wodorotlenki niektórych metali zaczynają wytrącać się już w kwaśnym środowisku (Fe, Al), podczas gdy inne wymagają odczynnika alkalicznego (nikiel, kadm).

Na efekt wytrącania metali ze ścieków wpływa cały szereg innych czynników, jak skład i stężenie ścieków, rodzaj reagenta użytego do neutralizacji, czas reakcji, obecność różnych anionów, sposób dodawania reagenta, sposób i szybkość mieszania [16–18].

### 4.1. Odzysk metali ze ścieków

W celu odzysku metali ze ścieków stosuje się najczęściej metody jonitowe, elektrolityczne, membranowe oraz wyparne. Ich zastosowanie bywa niejednokrotnie czasochłonne i kosztowne, a więc przy stosunkowo niskich stężeniach – nieopłacalne. Względy ekonomiczne odgrywają dużą rolę zwłaszcza w przypadku małych przedsiębiorstw, które często rezygnują z inwestycji urządzeń do podczyszczania wód popłucznych.

#### 4.1.1. Zastosowanie metody wymiany jonowej

Wymieniacze jonowe (jonity) są to najczęściej związki wielkocząsteczkowe, wykazujące zdolność wymiany własnych jonów na jony znajdujące się w roztworze. Ponieważ w roztworach mogą być wymieniane zarówno kationy, jak i aniony, więc rozróżnia się wymieniacze kationitowe (kationity) i anionitowe (anionity). Proces wymiany jonowej jest odwracalny, a więc można dla niego stosować prawo działania mas i przedstawić go równaniami:

- dla anionitu:  $M-A_1 + K^+A_2^- \Leftrightarrow M-A_2 + K^+A_1^-$
- dla kationitu:  $M-K_1 + K_2^+A^- \Leftrightarrow M-K_2 + K_1^+A^-$ ,

gdzie:

- M – jest szkieletem wielkocząsteczkowym jonitu z anionową lub kationową grupą jonogenną,
- $A_1, K_1$  – odpowiednio anion i kation związany z jonitem przed wymianą jonową,
- $A_2, K_2$  – odpowiednio anion i kation związany z jonitem po wymianie jonowej,
- $K^+A_2^-, K_2^+A^-$  – są składnikami jonowymi roztworów w wymianie anionowej i kationowej.

Możliwość zajścia reakcji wymiany jonowej jest uzależniona od istnienia jonów, powstających w dysocjacji elektrolitycznej, co oznacza, że jonity mogą brać udział w reakcjach wymiany jonowej po zdysocjowaniu ich grup funkcyjnych, a to z kolei zależy od pH roztworu i od rodzaju grupy funkcyjnej. W przypadku silnie kwaśnych kationitów i silnie zasadowych anionitów wpływ pH roztworu jest niewielki, natomiast kationity słabo kwaśne w środowisku kwaśnym i anionity słabo zasadowe w środowisku alkalicznym nie ulegają dysocjacji. Oznacza to, że kationity słabo kwaśne dysocjują przy  $pH > 7$ , a anionity słabo zasadowe są zjonizowane przy  $pH < 7$  [16, 17].

#### 4.1.2. Metody elektrolityczne

Metody elektrolityczne wykorzystywane są najczęściej do odzyskiwania metali szlachetnych z elektrolitów i kąpeli. Przykładem tego typu działania może być odzyskiwanie złota lub srebra z kąpeli galwanicznej ale również miedzi.

Jako katodę można zastosować folię miedzianą lub mosiężną, a jako anodę – blachę ze stali kwasoodpornej. Elektrolizę należy prowadzić w dobrze wentylowanym dygestorium przy katodowej gęstości prądu od  $0,5 \text{ A/dm}^3$  w okresie początkowym, obniżając ją stopniowo przy wyczerpaniu się elektrolitu do  $0,1 \text{ A/dm}^3$ . Ponieważ wydajność katodowa podczas elektrolizy wynosi praktycznie 100%, można z dużym przybliżeniem obliczyć czas potrzebnej elektrolizy do całkowitego wyczerpania elektrolitu, biorąc poprawkę na brak mieszania i związany z tym spadek wydajności.

Osadzone na katodzie złoto można uwolnić od podłoża przez rozpuszczenie podłoża w rozcieńczonym kwasie azotowym (1:2) po podgrzaniu do temperatury około  $80^\circ\text{C}$ , wcześniej należy zapewnić dostęp kwasu do podłoża przez pocięcie katody na gilotynie lub też przez podgrzanie jej w piecu do temperatury  $400^\circ\text{C}$  przez 30 min. Taka obróbka powoduje dyfuzję miedzi przez powłokę złota, dzięki czemu wydostająca się na powierzchnię złota miedź powoduje powstawanie mikrokanalików, przez które trawiący kwas dostaje się do podłoża i je rozpuszcza. Wytrawioną powłokę złota przemywa się i suszy. Jako katodę można zastosować cienkościenną rurę mosiężną, zamykając dolny koniec korkiem. Po osadzeniu złota wystarczy wyjąć korek i wstawić rurę do rozcieńczonego kwasu azotowego, w którym rura ulegnie rozpuszczeniu od środka. Pozostały po usunięciu elektrolit można zneutralizować lub wykorzystać z racji obecnych w nim cyjanków do zdejmowania wadliwych powłok złotych z wybrakowanych detali [16, 17].

### 4.1.3. Metody membranowe

Do odzysku metali ze ścieków galwanicznych stosuje się najczęściej dializę dyfuzyjną. Obok nich coraz większego znaczenia nabiera odwrócona osmoza. Odwrócona osmoza obejmuje proces oddzielania rozpuszczalnika (wody) od substancji rozpuszczonych o stosunkowo niskiej masie cząsteczkowej. Z uwagi na wysokie wartości ciśnienia osmotycznego rozdzielonego roztworu, konieczne jest stosowanie w tym procesie wysokich ciśnień roboczych 1–10 MPa. W procesie odwróconej osmozy powstaje koncentrat soli metali, który może ponownie zostać wprowadzony do wanny galwanizerskiej oraz permeat o parametrach wody płuczającej.

W przypadku elektrolitycznej ocynkowni jeden ze strumieni odpadowych (ścieków) stanowi woda pochodząca z procesu płukania ocynkowanych elementów, w której znajdują się duże ilości; od kilku do kilkunastu  $\text{g/dm}^3$ ; bardzo często bezpowrotnie traconego siarczanu cynku. W stosowanym w procesie elektrolicie udział siarczanu cynku wynosi  $70 \text{ g/dm}^3$ . Wody popłuczne zawierające ok.  $10 \text{ g/dm}^3 \text{ ZnSO}_4$ , na wstępie są poddawane procesowi regulacji pH, a następnie oczyszczane w filtrze żwirowym i świecowym. Tak przygotowany surowiec wprowadza się do modułu membranowego, gdzie następuje jego rozdział na strumień zatężonego roztworu cynku (retentat) oraz strumień wodny. Udział wody uzyskanej w tym procesie może stanowić około 75% [18].

### 4.1.4. Metody wyparne

Metody te obok metod membranowych i wymiany jonowej stanowią podstawową technologię odzysku składników kąpeli technologicznych i są z powodzeniem stosowane w obróbie powierzchniowej metali i głównie do odzysku kąpeli do chromowania, niklowania i kadmowania. Stosowane są do tego celu zarówno próżniowe wyparki tzw. cienkowarstwowe zasilane roztworem z płuczek i kąpielą (w celu wykorzystania ciepła kąpeli), proste, próżniowe wyparki komorowe z wężownicą grzejną o pracy okresowej oraz kolumnowe wyparki atmosferyczne, pracujące pod normalnym ciśnieniem (nie umożliwiające odzysku destylatu). Te ostatnie mogą być ogrzewane przez promiennik podczerwieni. Zużycie energii w wyparkach wynosi średnio 150–200  $\text{kWh/m}^3$  odparowanej wody.

Metody wyparne są szczególnie atrakcyjne w zastosowaniu do odzysku kąpeli do chromowania. Stosuje się m.in. kompleksowe systemy odparowania ścieków z płuczek wielostopniowych z pochłanianiem aerozolu kwasu chromowego (VI) w układzie wentylacyjnym i chłodzeniem kąpeli. Dla prostych układów odzyskowych można stosować prostą i taną wyparkę IMPCHROM, w której do odparowania części wody z kąpeli wykorzystuje się ciepło kąpeli generowane podczas egzotermicznego procesu chromowania [16–18].

## 5. Podsumowanie

Przedstawiona krótka informacja o kierunkach rozwoju technologii galwanicznych wskazuje, że jest to nadal żywa i znajdująca nowe zastosowania dziedzina techniki. Obok tradycyjnej roli ochronno-dekoracyjnej obecnie głównym kierunkiem rozwoju są powłoki techniczne i funkcjonalne, posiadające specyficzne właściwości związane zwykle z wprowadzaniem do produkcji nowych wyrobów zaawansowanej techniki.

Główne kierunki w rozwoju nowoczesnej galwanotechniki ukierunkowane są na eliminowanie z użycia substancji szkodliwych, negatywnie działających na organizmy ludzkie i środowisko naturalne lub o silnym działaniu korozyjnym.

Konieczne jest również opracowania bazy najlepszych dostępnych technologii, technologii zintegrowanych, czystszych i zrównoważonych oraz rozwoju edukacji zmierzającej do zmiany poziomu świadomości

## Literatura

- [1] Żak T., Szmidt K., *Konserwacja i regeneracja ważniejszych kąpielii galwanicznych*, Warszawa 1970.
- [2] *Ścieki przemysłowe*, Praca zbiorowa, Warszawa 1975.
- [3] Stefanowicz T. *Otrzymywanie i odzysk metali oraz innych surowców ze ścieków i odpadów pogalwanicznych*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 1992.
- [4] Wiśniewska G., Wiśniewski J., *Odzysk metali ze ścieków galwanizatorskich technikami membranowymi*, Ochrona środowiska 1/1992, Wrocław 1992.
- [5] Rozporządzenie Ministra Gospodarki Przestrzennej i Budownictwa z dnia 27.01.1994 w sprawie BHP przy stosowaniu środków chemicznych do uzdatniania wody.
- [6] Janosz-Rajczyk M., *Mikrozanieczyszczenia w środowisku w świetle przepisów UE*, Konferencje 39, Częstochowa-Ustroń 8–10 październik, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2000.
- [7] Nowosielski R., Spilka M., *Ekologiczna optymalizacja operacji płukania w galwanicznej obróbce metali*, Mat. Konf. M3E'2000, Gliwice 2000.
- [8] Andziak J., Błachowicz E., Kieszkowski M., Rogalski Z., Tomassi P., *Ekologiczne technologie obróbki powierzchniowej i cieplnej metali*, Mat. Konf. Ochrona środowiska w obróbce powierzchniowej metali, Poznań 2001.
- [9] *Poradnik galwanotechnika*, Praca zbiorowa, WNT, 2002.
- [10] Nowosielski R., Spilka M., *Minimalizacja odpadów w operacji chromowania elektrolitycznego metali jako części składowej procesu nakładania powłok chromowych*, Mat. Konf. AMME'2002, Gliwice–Zakopane 2002.
- [11] *Gospodarowanie odpadami i substancjami niebezpiecznymi*, praca zbiorowa pod red. A. Tabora, Kraków 2003.
- [12] Kopeć J., Moszumański R., Woźny Z., *Bezodpływowe metody oczyszczania zużytych kąpielii galwanicznych*, X Konferencja w Jabłonnej, Radom 2005.
- [13] Integrated Pollution Prevention and Control – Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics, August 2006, European Commission
- [14] *Optymalizacja gospodarki materiałami eksploatacyjnymi i odpadami w przemyśle – baza danych innowacyjnych rozwiązań*, Praca zbiorowa pod red. M. Moszumańskiego, B. Szupernaka; autorzy: R. Moszumański, W. Cwiakalski, J. Fąfara, M. Kędra, M. Kopicuch, J. Kopeć, K. Kwolek, J. Nagnajewicz, C. Sanetra, M. Wojnowska.; Zakład Zaawansowanych Technologii i Konstrukcji CERMET-TECHNIKA, Rzeszów 2007.
- [15] Rubel E., Tomassi P., Ziółkowski J., *Najlepsze Dostępne Techniki (BAT). Wytyczne dla powierzchniowej obróbki metali i tworzyw sztucznych*, Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa 2009.

- 
- [16] Rubel E., Szmigielska K., „*Analiza stanu techniki w zakresie Najlepszych Dostępnych Technik dla branży obróbki powierzchniowej metali – IMP*, MŚ I/2010.
- [17] Smoczyński L., Muńska K.T., Pierożyński B., Kosobucka M., *Elektrokoagulacja ścieków modelowych na elektrodach żelaznych*, Proceedings of ECOpole, DOI: 10.2429/proc.2012.6(1)056, 2012.
- [17] Porębski T., Tomzik S., Ratajczak W., Talma-Piwowar M., Capała W., *Zastosowanie procesów membranowych w przemyśle chemicznym – recykling surowców, oszczędność energii*, POLIMERY 2012.



KRZYSZTOF MIERNIK

## LUTOWIA BEZOŁOWIOWE

---

### LEAD-FREE SOLDERS

#### Streszczenie

W pracy przedstawiono wybrane problemy związane z wypieraniem ołowiu jako szkodliwego dla zdrowia składnika stopów lutowniczych stosowanych w elektronice. Zaprezentowano niekorzystny wpływ oraz konsekwencje stosowania tego pierwiastka w kontakcie z organizmami żywymi. Podano aktualny stan prac, w szczególności propozycje nowych dwu- i wieloskładnikowych stopów metali oraz kierunki rozwoju badań tych materiałów na zastępcze połączenia lutownicze. Praca zawiera również aspekty ekonomiczne ich wdrożenia oraz stosowania.

*Słowa kluczowe: lutowia bezołowiowe, lutowanie, elektronika, SAC*

#### Abstract

The study presents the problems connected with the finding a new lead-free solders materials for electronic applications. The restriction of the use of lead in the traditional Pb-Sn solders is introduced, because of its harmful effect on people health and environment. The attention was mainly focused on description the potential candidates for the lead-free replacements. Moreover the economic aspects of implementation and application of this new soldering alloys are presented.

*Keywords: lead-free solders, soldering, electronics, SAC*



## 1. Wprowadzenie

Lutowanie jest techniką spajania różnych elementów, powszechnie stosowaną między innymi w przemyśle elektronicznym i elektrotechnicznym. Zgodnie z dyrektywami Parlamentu Europejskiego, 1 lipiec 2006 roku był ostatecznym terminem wycofania z przemysłu elektronicznego i elektrotechnicznego szeregu szkodliwych substancji, w tym materiałów zawierających ołów i jego związki. Konsekwencją tego jest konieczność zastąpienia tradycyjnego lutowia (stopu cyny z ołowiem) lutowaniami bezołowiowymi. Przyczyną takiego postanowienia jest szkodliwy wpływ ołowiu i jego związków na środowisko, a przede wszystkim na zdrowie i życie człowieka. Z tego powodu trwają intensywne prace badawcze mające na celu znalezienie bezpiecznych dla środowiska zamienników cynowo-ołowiowego stopu lutowniczego.

## 2. Charakterystyka procesu lutowania

Lutowanie polega na łączeniu metali, pozostających w stanie stałym, za pomocą roztopionego metalu – spoiwa, zwanego lutowiem. Lutowia są to materiały o niższej temperaturze topnienia od materiału części łączonych. Ponieważ podczas lutowania nie zachodzi nadtopienie łączonych części, połączenie ich jest realizowane głównie dzięki zjawisku kohezji (spójności międzycząsteczkowej). Ta technika łączenia materiałów jest wykorzystywana obecnie przede wszystkim w elektronice i elektrotechnice. Dlatego ze względu na szerokie i powszechne zastosowanie lutowania, bardzo istotne jest dokładne poznanie właściwości materiałów lutowniczych. Pozwala to na udoskonalenie i optymalizację samego procesu.

Procesy lutowania różnią się między sobą zjawiskami fizycznymi i fizykochemicznymi zachodzącymi podczas spajania. Ze względu na ich charakterystykę lutowanie można podzielić na:

- *lutowanie konwencjonalne*: wysoko i niskotemperaturowe (twarde i miękkie) – opisane w dalszej części;
- *lutowanie dyfuzyjne*:
  - niskotemperaturowe – oparte na zasadzie izotermicznej krystalizacji, w wyniku której w całej objętości złącza powstają fazy międzymetaliczne znacznie podnoszące dopuszczalne temperatury eksploatacji łączonych elementów w stosunku do połączeń konwencjonalnych;
  - wysokotemperaturowe – proces ten prowadzony jest w stosunkowo wysokiej temperaturze, co umożliwia otrzymanie roztworu stałego w spoinie.

W procesie lutowania konwencjonalnego stosuje się lutowia miękkie o temperaturze topnienia poniżej 300°C i lutowia twarde o temperaturze topnienia powyżej 550°C.

Ogólnie sam proces lutowania można podzielić na kilka podstawowych etapów:

- ukształtowanie i oczyszczenie powierzchni łączonych materiałów,
- nagrzanie łączonych materiałów do temperatury zbliżonej do temperatury topnienia lutowia,
- ewentualne nałożenia topnika,
- roztopienie lutowia,
- wprowadzenie lutowia między powierzchnie łączonych materiałów,
- ochłodzenie oraz zakrzepnięcie lutowia [1, 2].

Niezwykle istotny jest wybór odpowiedniego lutowia i ewentualnie topnika. Przy wyborze stopu na lutowie [2–4] należy wziąć pod uwagę takie właściwości jak:

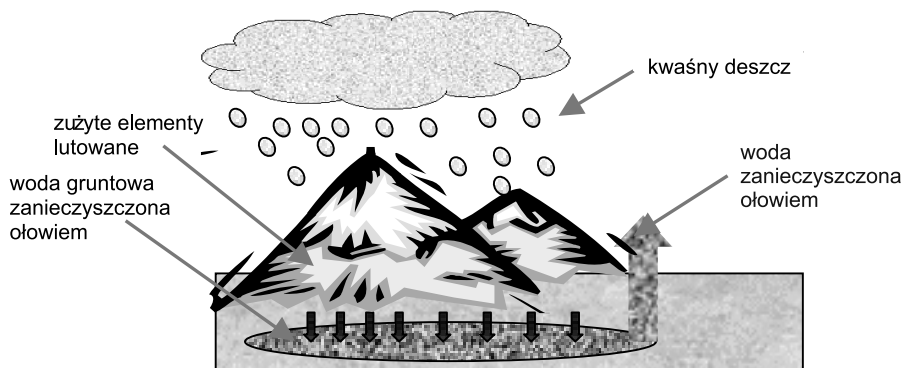
- odpowiedni zakres temperatury topnienia (wąski zakres temperatury między linią likwidus a linią solidus, co zapewnia dobrą kontrolę procesu łączenia),
- dobrą zwilżalność łączonych materiałów,
- temperatura topnienia lutowia musi być niższa od temperatury topnienia łączonych materiałów,
- bardzo dobre właściwości mechaniczne i elektryczne,
- wysoka wytrzymałość zmęczeniowa,
- dostępność i niska cena,
- możliwość stosowania w różnych formach (pręty, druty, proszki do past),
- łatwość naprawy i przeróbki,
- wszechstronność zastosowania,
- nietoksyczność,
- możliwość odzysku (recyklingu),
- odpowiedni współczynnik rozszerzalności cieplnej,
- odporność na korozję i utlenianie.

### 3. Stopy Sn-Pb jako lutowia konwencjonalne

Dotychczas najpopularniejszymi materiałami stosowanymi jako lutowia były stopy ołowiu i cyny o składzie eutektycznym lub około eutektycznym: 63Sn37Pb, 60Sn40Pb [4]. Ze względu na ich powszechne zastosowanie bardzo dokładnie zostały przebadane i poznane ich właściwości mechaniczne, chemiczne oraz proces wytwarzania. Dodatek ołowiu do cyny powoduje obniżenie temperatury topnienia i napięcia powierzchniowego czystej cyny (czysta Sn: 550 mN/m w 232°C; 63Sn37Pb: 470 mN/m w 280°C), co znacznie polepsza zwilżalność [4].

Stopy Sn-Pb są niemal idealnym materiałem lutowniczym, posiadającym szereg cech niezbędnych do takich zastosowań, z wyjątkiem jednej: ołów i jego związki są substancjami wysoce toksycznymi, które w kontakcie z organizmem ludzkim stanowią zagrożenie zdrowia i życia.

Lutowanie jest najczęściej stosowanym sposobem łączenia różnych elementów obwodów elektronicznych i elektrycznych. Różnego rodzaju urządzenia elektroniczne mają coraz powszechniejsze zastosowanie we wszystkich niemal dziedzinach naszego życia, począwszy od zegarka na rękę czy aparatu słuchowego, poprzez sprzęt audio-video, AGD oraz komputery, elektronikę w samochodach i innych pojazdach ziemnych, wodnych, aż po skomplikowaną elektronikę w statkach kosmicznych i stacjach orbitalnych. Każde z wyżej wymienionych urządzeń ma swój krótszy lub dłuższy okres eksploatacji, tzw. *lifetime*, po upływie, którego trafia ono na składowisko złomu. Jest ich coraz więcej i tworzą je np. stare radia, telewizory, sprzęt AGD czy komputery. W rezultacie powstają coraz liczniejsze miejsca, gdzie zostają skumulowane znaczne ilości materiałów zawierających ołów. Niestety, ze względu na trudności związane z odzyskiem ołowiu ze złomu elektronicznego, w miejscach jego nagromadzenia następuje degradacja środowiska naturalnego, spowodowana przedostawaniem się związków ołowiu do gleby, co powoduje między innymi zatrucie wód gruntowych i rozprzestrzenienie się obszaru degradacji. Schemat tego zjawiska przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Mechanizm przedostawania się ołowiu do środowiska [3]

Przewlekłe zatrucie organizmu związkami ołowiu wywołuje tzw. ołowicę, powodującą między innymi trwale uszkodzenie neuronów i połączeń między nimi, jak również choroby nowotworowe. Materiał ten ma ponadto właściwości kumulowania się w organizmie człowieka. Znaczna jego część znajdująca się w powietrzu osadza się w płucach, a następnie zaabsorbowana przenika do układu krwionośnego wbudowując się w czerwone ciała krwi, które transportują ołów do tkanek miękkich oraz do kości [4].

#### 4. Preferowane rodzaje stopów na lutowia bezołowiowe jako zamiennik stopu Sn-Pb

Zakres badań nad materiałami na lutowia bezołowiowe obejmuje znaczną liczbę stopów zarówno dwu- jak i wieloskładnikowych zawierających takie metale jak cyna, ind, bizmut, miedź, srebro, cynk oraz antymon [5].

Jednym z podstawowych problemów przy poszukiwaniu materiału na lutowie bezołowiowe jest znalezienie stopów o odpowiednio niskiej temperaturze topnienia, zbliżonej do tej dla stopów Sn-Pb, czyli ok. 220°C. Jest to istotne z punktu widzenia stosowanej technologii, ponieważ wtedy nie będzie występowała konieczność poważniejszej modernizacji lub wręcz wymiany dotychczas stosowanych urządzeń. Wybrany stop powinien mieć również możliwie wąski zakres temperatur krzepnięcia (zakres pomiędzy linią likwidus a solidus) dla lepszej kontroli tego procesu.

Ważną rolę w odpowiednim połączeniu materiałów drogą lutowania odgrywa dobra zwilżalność powierzchni materiału lutowanego przez ciekłe lutowie [4]. Niestety w badanych lutowiach bezołowiowych zaobserwowano gorszą zwilżalność łączonych powierzchni w porównaniu ze stopem cyna-ółów, co jest związane z ich wyższym napięciem powierzchniowym. Napięcie powierzchniowe można jednak obniżyć albo podwyższając temperatury lutowania albo odpowiednio modyfikując skład stopu lutowia wprowadzając dodatkowe pierwiastki np.: bizmut, ind lub antymon [6–10].

W trakcie pracy urządzeń elektronicznych miejsca lutowane narażone są również na odkształcenia mechaniczne wynikające między innymi z różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej materiału łączonego i łączącego. W trakcie pracy urządzenie cyklicznie się nagrzewa i może dojść do znacznego lokalnego wzrostu temperatury w okolicy złącza powodującego zmianę wymiarów połączonych elementów. Dlatego ze względu na różnorodność lutowanych materiałów istotne jest, aby wybrany do lutowania stop charakteryzował się dobrymi właściwościami mechanicznymi, a więc wytrzymałością na rozciąganie i ściskanie oraz plastycznością. Parametry te dla materiałów bezołowiowych są niestety często gorsze w porównaniu z tradycyjnym lutowiem. Właściwościami tymi można również sterować przez wprowadzenie dodatkowych składników do stopu. Jednak im większa liczba składników w stopie, tym trudniejsza kontrola samego procesu lutowania.

Lutowiny pełnią także rolę połączeń elektrycznych, przez które przepływa ładunek elektryczny między łączonymi elementami. Dlatego też bez względu na geometrię połączenia przewodność elektryczna lutowia powinna być odpowiednio wysoka. Przeprowadzone badania dowiodły, że lutowia bezołowiowe charakteryzują się zbliżoną przewodnością do tradycyjnego lutowia ołowiowego. Wyjątek stanowią stopy cyna–bismut, dla których przewodność jest niższa [4–6].

Poza wymienionymi powyżej aspektami należy także wspomnieć o właściwościach chemicznych, jakimi powinny charakteryzować się stopy na lutowia, w szczególności wysoka odporność na korozję i utlenianie [4].

Obecnie na rynku oferowany jest dość szeroki wybór bezołowiowych materiałów lutowniczych, a wybór konkretnego lutowia zależy głównie od jego zastosowania. W tabeli 1 przedstawiono przykłady preferowanych stopów lutowniczych oraz ich niektóre, opisane powyżej właściwości, w odniesieniu do stopu Sn-Pb.

Mimo tak dużego wyboru materiałów nie znaleziono do tej pory tzw. lutowia uniwersalnego, jakim był stop cyna–ołów. Z przeprowadzanych badań wynika, że obecnie największą popularnością wśród wymienionych materiałów cieszą się stopy cyna–miedź i cyna–srebro o składzie eutektycznym, a przede wszystkim stop trójskładnikowy cyna–srebro–miedź o składzie około eutektycznym (SAC) [19, 21–22]. Jak wynika z tabeli 1 lutowia z układu cyna–srebro–miedź charakteryzują się nie tylko wyższą temperaturą topnienia, ale również wyższym napięciem powierzchniowym w porównaniu z lutowiami cynowo–ołowiowymi. Polepszenie właściwości zwilżających, związanych z obniżeniem napięcia powierzchniowego można zrealizować przez modyfikację składu chemicznego lutowia lub podwyższenie temperatury procesu lutowania. To drugie rozwiązanie nie jest korzystne w procesie produkcji z punktu widzenia ekonomicznego, ponieważ podwyższenie temperatury prowadzonego procesu wiąże się ze zmianami technologicznymi, a tym samym wyższymi kosztami produkcji. Obecnie najczęściej stosowanym sposobem polepszenia właściwości lutowi bezołowiowych jest modyfikacja składu przez dodanie metali obniżających temperaturę topnienia oraz napięcie powierzchniowe. Przykładami takich dodatków są: bismut, ind, cyna [8, 10]. W związku z tym obecne badania dotyczące lutowi bezołowiowych skupiają się na stopach wieloskładnikowych głównie na bazie eutektyki trójskładnikowej cyna–srebro–miedź (SAC) z dodatkiem indu. Powodem wyboru tego materiału jest fakt, iż dodatek indu do stosowanych lutowi bezołowiowych cyna–srebro–miedź (SAC) powoduje obniżenie temperatury topnienia lutowia oraz poprawia zwilżalność łączonych elementów. Ponadto zwiększenie zawartości indu w lutowiu poprawia jego właściwości mechaniczne.

Tabela 1

Przykłady preferowanych bezołowiowych stopów lutowniczych i ich właściwości termiczne oraz technologiczne w odniesieniu do stopu Sn-Pb [4, 7, 10–20]

Rodzaj stopu	Skład stopu	Temper. likwidus [°C]	Zakres temperatur topnienia [°C]	Napięcie powierzchniowe ( $T_L + 50^\circ\text{C}$ ) [mN/m]	Rezyst. [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]
Sn-Pb	Sn-37Pb	183	183	460	14.5
Sn-Ag	Sn-2Ag	226	221–226	552	12.3
	Sn-3.5Ag	221	221	580	7.7
Sn-Cu	Sn-0.7Cu	227	227	544	14.9
Sn-Ag-Cu	Sn-3.2Ag-0.5Cu	218	217–218	541	b. d.
	Sn-3.5Ag-0.75Cu	218	217–220	542	b. d.
	Sn-3.8Ag-0.7Cu	220	b. d.	542	13.0
Sn-Ag-Cu-Bi	Sn-3.2Ag-1.1Cu-3Bi	240	b. d.	532	b. d.
Sn-Ag-In-Bi	Sn-3.5Ag-3In-0.5Bi	215	b. d.	b. d.	b. d.
Sn-Ag-Cu-Sb	Sn-3.3Ag-0.76Cu-3Sb	b. d.	b. d.	525	b. d.
	Sn-3.3Ag-0.76Cu-6Sb	b. d.	b. d.	519	b. d.
	Sn-3.3Ag-0.76Cu-12Sb	b. d.	b. d.	479	b. d.
Sn-In	Sn-52In	118	118	540	14.7
<b>Sn-Ag-In</b>	<b>Sn-2.8Ag-20In</b>	189	178–189	538	17.0

b. d. – brak danych

Do precyzyjnego określenia składu chemicznego i temperatury topnienia lutowni na bazie stopów Ag-Cu-In-Sn niezbędna jest znajomość diagramu równowagi fazowej rozpatrywanego układu czteroskładnikowego. Do tego z kolei potrzebna jest znajomość diagramów trójskładnikowych układów składowych. Układ Ag-Cu-In jest jednym z nich. Ponadto stopy Ag-Cu-In mogą stać się zamiennikiem stosowanych obecnie lutowi wysokotemperaturowych na bazie srebra, zawierających szkodliwy dla środowiska dodatek, jakim jest kadm. Również i w tym przypadku punktem wyjścia do zaprojektowania stopu o odpowiednim składzie chemicznym i temperaturze topnienia będzie diagram fazowy układu Ag-Cu-In. Ze względu na wysoką cenę indu materiały na lutowni zawierające ten metal byłyby przeznaczone do tzw. specjalnych zastosowań, gdzie nadrzędną rzeczą jest niezawodność łączonych elementów.

Innym lutowiem do zastosowań specjalnych są stopy Ag-In-Sn, a jednym z materiałów używanych do metalizacji łączonych elementów jest miedź. Poznanie zjawisk oddziaływania materiału lutowia – stopu Ag-In-Sn z podłożem z miedzi ma zasadnicze znaczenie dla odpowiedniego zaprojektowania niezawodnych złączy. Do zbadania wyżej wymienionych zjawisk oddziaływania lutowie – podkład niezbędna jest znowu znajomość diagramu fazowego układu Ag-Cu-In-Sn.

Podsumowując, należy zauważyć, że wymogi stawiane ewentualnym kandydatom na lutowia bezołowiowe są stosunkowo wysokie. W związku z tym wdrożenie techniki bezołowiowej przynajmniej na początku będzie się wiązało z zastosowaniem różnych lutowi, które będą zamiennikami lutowia cynowo-ołowiowego. Dlatego nawet po wprowadzeniu technik lutowania bezołowiowego na skalę przemysłową nadal będą prowadzone prace badawcze mające na celu znalezienie uniwersalnego lutowia spełniającego nie tylko wymogi ekologiczne, ale również technologiczne. Wynikiem tych prac będzie stworzenie i rozbudowanie baz danych na temat różnych właściwości fizykochemicznych i strukturalnych, a przede wszystkim baz danych termodynamicznych, umożliwiających wyznaczenie diagramów fazowych badanych materiałów. Powyższe informacje pozwolą na precyzyjne zaprojektowanie materiału lutowniczego o określonych, w zależności od jego zastosowania, właściwościach. Przewiduje się ponadto, że w przypadku konieczności napraw sprzętu, w którym zastosowano lutowia bezołowiowe będzie konieczne zamieszczenie informacji o rodzaju zastosowanego materiału złączy [23].

Technologia bezołowiowa jest na początku na pewno droższa od tradycyjnej ze względu na cenę składników tworzących lutowia oraz sposoby ich otrzymywania. Szacuje się, że ceny past lutowniczych opartych na stopach bezołowiowych są niemal dwukrotnie wyższe od tradycyjnych, natomiast koszt stopów wykorzystywanych w agregatach lutowniczych są droższe niemal trzykrotnie.

## 5. Projektowanie nowych materiałów na lutowia bezołowiowe

Z powodu tak dużej toksyczności ołowiu oraz wzrastającej troski o środowisko i zdrowie człowieka, już na początku lat 90. ubiegłego stulecia w Stanach Zjednoczonych oraz w Japonii podjęto prace badawcze mające na celu znalezienie zamienników dotychczas stosowanych stopów na bazie Sn-Pb. W Europie nieco później zajęto się tym problemem i dopiero z końcem lat 90. ubiegłego stulecia w Parlamencie Europejskim przyjęto Dyrektywy: WEEE (*Waste from Electrical and Electronic Equipment*) i RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*), dotyczące odbioru i utylizacji zużytego sprzętu elektronicznego oraz zakazu stosowania ołowiu i innych szkodliwych substancji w elektronice. W związku z tymi postanowieniami, materiały lutownicze zawierające ołów powinny zostać wycofane z użytku w przemyśle elektronicznym i elektrotechnicznym do 1 lipca 2006 roku. Znalezienie materiałów zastępczych, spełniających z jednej strony wyżej wymienione dyrektywy, a z drugiej strony odpowiednie wymagania z punktu widzenia techniczno-technologicznego, w tak krótkim czasie stanowi poważny problem dla naukowców i inżynierów w całej Europie. Pragnąc sprostać tym wymaganiom na początku 2002 roku z inicjatywy naukowców z Uniwersytetu Wiedeńskiego powołano program europejski: COST 531 Action „Lead-free Solder Materials”. Zadaniem jego było zainicjowanie, koordynacja i efektywne prowadzenie badań naukowych, mających na celu znalezienie nowych materiałów na lutowia bezołowiowe [24–25]. W programie trwającym przez 5 lat (do 2007 roku) brali udział między innymi naukowcy z Polski.



W ostatnich latach przeprowadzono procesy wdrażania nowych lutów w cykle produkcyjne elementów. Napotkane problemy technologiczne niosą za sobą potrzeby dalszych opracowań naukowych przy współudziale przemysłu. W ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka w latach 2007–2013 w zakresie Priorytetu I – Badania i Rozwój Nowoczesnych Technologii został zrealizowany projekt PB-free – Poprawa Niezawodności Bezołowiowych Połączeń Lutowanych w Pakietach Elektronicznych. Instytut Odlewnictwa w Krakowie wraz z Instytutem Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN oraz firmą FIDELTRONIK podjęły współpracę w ramach projektu, którego celem bezpośrednim była realizacja dyrektyw UE w zakresie zakazu stosowania niebezpiecznych substancji w produktach elektronicznych na drodze poprawy niezawodności bezołowiowych połączeń lutowanych pakietów elektronicznych, wytwarzanych z wykorzystaniem przyjaznych dla środowiska nowej generacji lutów bezołowiowych, poprzez:

- systemowe i kompleksowe badania porównawcze właściwości różnego typu połączeń lutowanych wytwarzanych w skali laboratoryjnej i przemysłowej,
- zidentyfikowanie przyczyn utraty niezawodności połączeń,
- określenie wpływu charakterystyk materiałowych, parametrów technologicznych oraz innych zidentyfikowanych czynników na strukturę, fizyczne, mechaniczne i użytkowe właściwości różnego typu połączeń lutowanych,
- opracowanie/udoskonalenie procedury kontrolingu procesu lutowania i oceny jakości połączeń lutowanych,
- opracowanie rozwiązań materiałów – technologiczno-konstrukcyjno-organizacyjnych zapewniających poprawę niezawodności połączeń pakietów elektronicznych.

Nowe materiały, mające zastąpić tradycyjne lutowia cynowo-ołowiowe, muszą spełniać kilka podstawowych warunków. Jednym z nich jest dobór temperatury topnienia lutowni stosownie do przyszłych zastosowań. Ich skład chemiczny natomiast powinien być eutektyczny, ponieważ wtedy zakres temperatur krzepnięcia tych stopów będzie jak najwęższy. Pozwoli to na wprowadzenie jedynie niewielkich innowacji technologicznych w procesach lutowania, a tym samym w dużym stopniu ograniczy koszty związane z wdrożeniem do przemysłu nowych materiałów. Innymi istotnymi zagadnieniami są również wymagania dotyczące zwilżalności oraz napięcia powierzchniowego, które w nowych materiałach powinny być zbliżone do tradycyjnego lutowni cynowo-ołowiowego. Lutowni bezołowiowe nie powinny również ulegać znaczącej degradacji z upływem czasu oraz pod wpływem zmian temperatury i innych czynników środowiskowych. Nowe lutowia powinny być także przyjazne środowisku oraz nie wywierać szkodliwego wpływu na zdrowie i życie ludzi [5].

Jak już wspomniano, podstawą projektowania nowoczesnych materiałów lutowniczych jest znajomość ich diagramu fazowego. Jeśli nie ma na ten temat informacji w dostępnej literaturze, należy je uzyskać przez podstawowe badania własne, polegające na wyznaczeniu właściwości termodynamicznych rozpatrywanego materiału (stopu) oraz określeniu parametrów przemian fazowych w tym materiale. Uzyskane tą drogą informacje są następnie przetwarzane metodą CALPHAD [26] na diagram fazowy badanego materiału. Na jego podstawie można dokładnie określić skład chemiczny i pożądaną temperaturę topnienia projektowanego materiału (stopu). Jest to pierwszy etap badań (tzw. podstawowy), mający na celu znalezienie odpowiednich materiałów na lutowia bezołowiowe. Całą sekwencję badań nad tymi materiałami można ująć w prostym schemacie:

***badania podstawowe → testy użytkowe materiału → wdrożenie.***



W następnym etapie (testy użytkowe) prowadzi się szczegółowe badania właściwości fizycznych i fizykochemicznych konkretnie już wybranych stopów. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów lub na podstawie modelowania, w którym wykorzystuje się dane termodynamiczne, wyznacza się między innymi: kąt zwilżania, napięcie powierzchniowe oraz lepkość ciekłych stopów w różnych temperaturach. Bada się również właściwości mechaniczne tych materiałów jak również właściwości lutowanych złączy w stanie stałym. Wyznacza się tu głównie właściwości wytrzymałościowe, plastyczne, odporność na zmęczenie, odporność na naprężenia termiczne wywołane nagłymi zmianami temperatury oraz różnice w rozszerzalności cieplnej między lutowiem a łączonymi elementami jako funkcję temperatury. W testach użytkowych równie ważnym badaniem zagadnieniem są właściwości elektryczne (przewodność elektryczna) i chemiczne badanych materiałów. Wśród właściwości chemicznych najistotniejszym zagadnieniem jest odporność na korozję, którą wyznacza się albo w standardowych warunkach pracy danych urządzeń, ale w różnych temperaturach albo w stałej temperaturze, ale zmieniając pozostałe warunki środowiska. Na tym etapie projektowania lutowi bezołowiowych rozpatruje się również aspekty ekologiczne.

Trzecim i w zasadzie końcowym etapem poszukiwania zamienników tradycyjnych lutowi zawierających ołów, jest proces określany jako *wdrożenie*. W tej fazie badań prowadzone są już rzeczywiste testy złączy wykonanych przy użyciu wybranych lutowi bezołowiowych, mające na celu sprawdzenie niezawodności spoin w różnych warunkach pracy. Na tym etapie rozwiązywane są również problemy technologiczne związane z wprowadzeniem nowych materiałów, które zastąpią stosowane powszechnie do tej pory tradycyjne lutowia cynowo-ołowiowe [27–28].

## 6. Podsumowanie

Technologie łączenia materiałów metodą lutowania są wciąż rozwijane. Wprowadzanie nowych elementów podlegających temu procesowi, ciągła ich miniaturyzacja oraz udoskonalanie samego procesu produkcyjnego wymagają od użytkownika i dostawcy lutowi opracowanie produktu spełniającego ostre normy jakościowe. Stosowanie nowych, bezołowiowych rozwiązań pociąga za sobą duże nakłady ekonomiczne związane zarówno z zakupem urządzeń, jak i samych materiałów eksploatacyjnych. Różnorodność technik lutowniczych wymaga wdrożenia procesów z zastosowaniem nowych technologii jednocześnie ekonomicznie uzasadnionych oraz pociąga za sobą wcześniejsze przeprowadzenie wielu badań materiałowych. Dokładna analiza stopów mogących służyć w procesie lutowania umożliwia dalszą ich aplikację i zachowanie odpowiednio długiego czasu eksploatacji nowo wyprodukowanego urządzenia.

## Literatura

- [1] Radomski T., Ciszewski A., *Lutowanie*, WNT, Warszawa 1985.
- [2] Darwish S.M., Al-Habdan S., Al-Tamimi A., *A knowledge-base for electronic soldering*, J. Mat. Proc. Technol. 97, 2000, 1-9.
- [3] Bukat K., Gromek J., *Montaż lutami bezołowiowymi*, I Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Ekologia w elektronice”, 2000, 91-98.

- [4] Abtew M., Selvaduray G., *Lead-free Solders in Microelectronics*, Mat. Sci. Eng. 27, 2000, 95-141.
- [5] Watson A., Zabdyr L., *Thermodynamic Approach to Modern Alloy Design*, Foundation of Materials Design, Recent Research Developments in Materials Science, Research Signpost, Trivondrum, Kerala India.
- [6] Suganuma K., *Advances in lead-free electronics soldering*, Current Opinion in Solid State and Materials Science 5, 2001, 55-64.
- [7] Moser Z., Gąsior W., Pstruś J., Książek S., *Surface-Tension Measurements of the Eutectic Alloy (Ag-Sn 96.2at%) with Cu Additions*, J. Electron. Mater. 31(11), 2002, 1225-1229.
- [8] Moser Z., Gąsior W., Pstruś J., *Lead-Free Soldering Materials*, Inżynieria Materiałowa 2, 2002, 65-69
- [9] Gąsior W., Moser Z., Pstruś J., *Badania bezołowiowych spoiw lutowniczych*, Rudy Metale 9, 2002, 427-432.
- [10] Gąsior W., Moser Z., Pstruś J., *Measutements of the Surface tension and Density of Tin Based Sn-Ag-Cu-Sb Liquid Alloys*, Arch. Metall. Mater. 49(1), 2004, 155-167.
- [11] Lee N.C., *Lead-Free Chip-Scale Soldering of Packages*, Chip Scale Review, March-April 2000.
- [12] Solberg V., *No-Lead Solder for CSP: The Impact of Higher Temperature SMT Assembly Processing*, Proc. NEPCON West 2000 Conf., Feb. 28, Mar. 2, 2000, Anaheim, CA (Source: Indium Corp.).
- [13] Gąsior W., Moser Z., Pstruś J., *Surface Tension and Density of the Pb-Sn Liquid Alloys*, J. Phase Equilibria 22, 2001, 20-25.
- [14] Moser Z., Gąsior W., Pstruś J., *Density and Surface Tension of the Ag-Sn Liquid Alloys*, J. Phase Equilibria 22, 2001, 254-258.
- [15] Moser Z., Gąsior W., Pstruś J., *Influence of Sb Addition on Surface Tension and Density of Sn-Sb, Sn-Ag-Sb, An-Ag-Cu-Sb Alloys*, CALPHAD XXXIV, Kraków 2004.
- [16] Moser Z., Gąsior W., Dębski A., *SURDAT - Surface Tension and Density Data Base*, IMIM PAN, Kraków 2007.
- [17] Liu X.J., Inohana Y., Takaku Y., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K., Moser Z., Gąsior W., Pstruś J., *Experimental Determination and Thermodynamic Calculation of the Phase Equilibria and Surface Tension in the Sn-Ag-In System*, J. Electron. Mater. 31 (11), 2001, 1139-1151.
- [18] Kang S.K., Horkans J., Andricacos P.C., Carruthers R.A., Cotte J., Datta M., Gruber P., Harper J.M.E., Kwietniak K., Sambucetti S., Shi L., Brouillette G., Danovitch D., *Pb-Free Solder Alloys for Flip Chip Applications*, 49<sup>th</sup> Electronic Components Technology Conf., June 1-4, San Diego CA 1999.
- [19] Kisiel R., Bukat K., *Problemy technologiczne i materiałowe zmiany technologii ołowiowych na bezołowiowe w montażu elektronicznym*, Elektronika 9, 2005, 22-25.
- [20] Lee N.C., Slattery J.A., Sovinsky J.R., Artaki I., Vianco P.T., *A Drop-In Lead-Free Solder Replacement*, Proceedings: NEPCON West Conference, February 28, March 2, Anaheim, CA, 1995.
- [21] Moon K.W., Boettinger W.J., Kattner U.R., Biancaniello F.S., Handwerker C.A., *Experimental and Thermodynamic Assessment of Sn-Ag-Cu Solder Alloys*, J. Electron. Mater. 29, 2000, 1122-1236.
- [22] Zeng K., Tu K.N., *Six cases of reliability study of Pb-free solder Joints in electronic packaging technology*, Mat. Sci. Eng. R 38, 2002, 55-105

- 
- [23] Bukat K., Gromek J., *Wybrane aspekty wdrożenia bezolowiowej technologii montażu*, II Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Ekologia w elektronice”, 2002, 114-120.
  - [24] Zabdyr L., Sobczak J., *List z podróży do Brukseli*, Przegląd Odlewnictwa 52 (5), 2002, 179.
  - [25] Lipiński M., Panek P., Wierzbicka A., Wojewoda J., Zabdyr L.A., Zięba P., *Development of Environment-friendly Technologies in Poland*, Proceedings of the Polish-Swedish Symposium Materials-Energy Supply-Society&Environment, Gotenberg 2003, 107-112.
  - [26] Zabdyr L., *Strategia CALPHAD*, Instytut Metalurgii I Inżynierii Materiałowej PAN, Kraków 2005.
  - [27] *Progress Report COST Action 531*, 2005.
  - [28] Zabdyr L., *Aktualny status i problemy Akcji COST531: Materiały na luty bezolowiowe*, Elektronika 9, 2005, 11-12.



JERZY S. KOWALSKI, STANISŁAW DOBOSZ, KATARZYNA MAJOR-GABRYŚ

## PRZEGLĄD WSPÓŁCZESNYCH MATERIAŁÓW FORMIERSKICH Z UWZGLĘDNIENIEM ICH SZKODLIWOŚCI DLA ŚRODOWISKA

---

### OVERVIEW OF MODERN MOLDING MATERIALS WITH RESPECT TO THEIR ENVIRONMENTAL IMPACT

#### Streszczenie

W artykule omówione zostały materiały formierskie z grupy spoiw i materiałów pomocniczych. Z grupy spoiw szczegółowo przeanalizowane zostały: naturalne materiały formierskie – gliny oraz geopolimery, materiały wiążące chemicznie – żywice syntetyczne i materiały z grupy krzemianów.

Z grupy pomocniczych materiałów formierskich omówiono zastosowanie materiałów pochodzenia węglowego, stosowanych jako zabezpieczenie przed przypaleniem się masy formierskiej do powierzchni odlewu oraz alternatywne materiały spełniające podobną rolę w masie formierskiej podczas procesów zalewania, krzepnięcia i stygnięcia odlewów w formie.

*Słowa kluczowe: masa formierska, spoiwa, materiały pomocnicze, ekologia*

#### Abstract

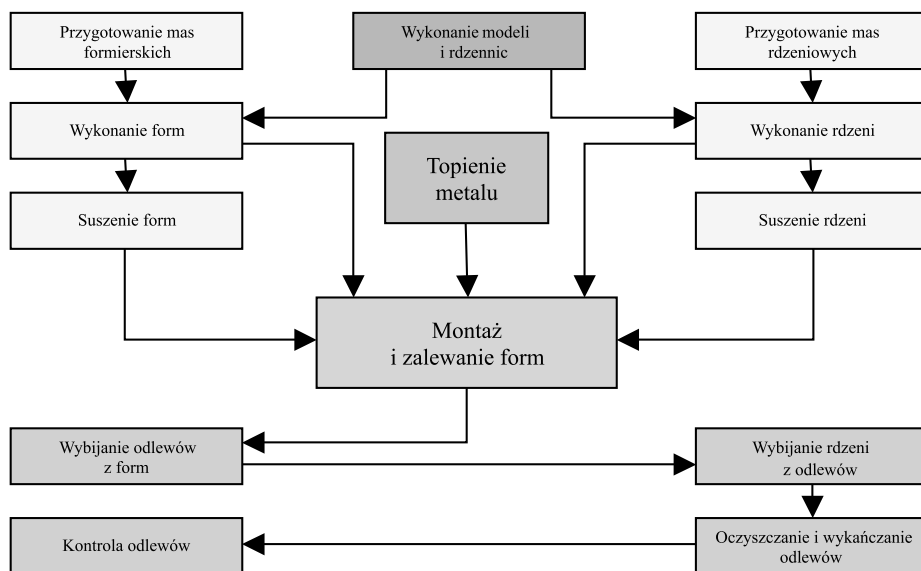
The article discusses the molding materials from the group of binders and materials after the auxiliaries. Materials have been analyzed from the group of binders, such as: natural molding materials – clay and geopolymers, chemically bonding materials – synthetic resins and materials from the group of silicates. Discusses the use of coal-derived materials, belonging to the auxiliary molding materials, used as protection against overcooking the molding to the surface of the casting and alternative materials fulfilling a similar role in the molding process during casting, solidification and cooling in the form of castings.

*Keywords: molding sand, binders, auxiliary materials, ecology*

## 1. Wprowadzenie

Pojęcie technologia odlewania wiąże ze sobą takie dziedziny, jak: nauka, przemysł, rzemiosło lub sztuka. Nauką jest wówczas gdy zajmuje się badaniem procesów kształtowania i otrzymywania odlewów. Przemysłem, kiedy produkuje masowo części maszyn o przedmioty powszechnego użytku, a rzemiosłem gdyż wymaga od pracowników wysokich kwalifikacji. Sztuką dlatego że pozwala wykonywać odlewy nie tylko o technicznej użyteczności, ale również piękne w kształcie i bogate w ozdoby – bardzo często dzieła sztuki o dużej wartości artystycznej.

W zależności od rodzaju tworzywa, z którego wykonane są odlewy, odlewnictwo można podzielić na odlewnictwo staliwa, żeliwa i metali nieżelaznych. Ogólny schemat procesu odlewania przedstawiony został na rysunku 1.



Rys. 1. Ogólny schemat procesu wytwarzania odlewów [1]

Wszystkie etapy procesu technologicznego przedstawionego na powyższym rysunku mogą być i są źródłami emisji czynników mniej lub bardziej szkodliwych dla środowiska naturalnego.

Czynniki procesowe mające szkodliwy wpływ na środowisko naturalne można podzielić na:

1. odpady podprocesowe stałe,
2. produkty emisji gazowych.

Eliminacja lub neutralizacja obu rodzajów czynników jest konieczna, ale również droga, a więc mająca bezpośredni wpływ na koszt wyrobów.

Typowa odlewnia generuje od 8 do 40 strumieni różnych odpadów obejmujących: zużytą masę formierską lub rdzeniową, żużel żeliwiakowy, szlamy ze skrubarów, pyły z odpylania, pyły z oczyszczania odlewów, pyły polerskie i inne [2]. Są one w zasadzie sklasyfikowane

w czterech grupach: zużyta masa, pył, żużel i szlam. Zużyta masa formierska i rdzeniowa stanowi do 80% wszystkich odpadów powstających w odlewni. Dlatego też poszukuje się różnych sposobów jej wykorzystania [3].

## 2. Odpady poprocesowe

Odpadami poprocesowymi nazywamy materiały stanowiące pozostałości po procesach odlewniczych, które wymagają składowania poza odlewnią, a więc mają bezpośredni wpływ na środowisko naturalne. Ich ponowne zagospodarowanie wymaga zastosowania specjalnych procesów regeneracyjnych lub neutralizujących ich negatywny wpływ na środowisko. Do tej grupy czynników zaliczymy: pyły z odpylania pieców do wytopu ciekłego metalu, żużle z procesów metalurgicznych oraz inne odpady powstające w procesie produkcji odlewów. W tabeli 1 przedstawiono udziały procentowe odpadów odlewniczych powstających w odlewniach krajowych, łącznie z zużytymi masami formierskimi i rdzeniowymi.

Tabela 1

Udział procentowy poszczególnych odpadów odlewniczych w Polsce (2006) [3]

Rodzaj odpadu	Ilość [Mg] i udział procentowy odpadu [%]	
	Odlewnie stopów żelaza (żeliwo + staliwo)	Odlewnie stopów metali nieżelaznych (Al + Cu + Zn)
Masa formierska i rdzeniowa	881 635 (87,43%)	24 320 (85,26%)
Żużel odlewniczy	33 107 (3,28%)	1936 (6,78%)
Pyły z odpylania pieców + pyły z oczyszczalni	32 233 (3,2%)	2245 (7,87%)
Szlam z urządzeń odpylających	18 249 (1,8%)	22 (0,08%)
Gruz z wymurówki pieców	1622 (0,16%)	ok. 0,09%
Odpady w danej grupie odlewni	1 008 410 (100%)	28 523 (100%)
Odpady odlewnicze ogółem	1 036 933 (100%)	

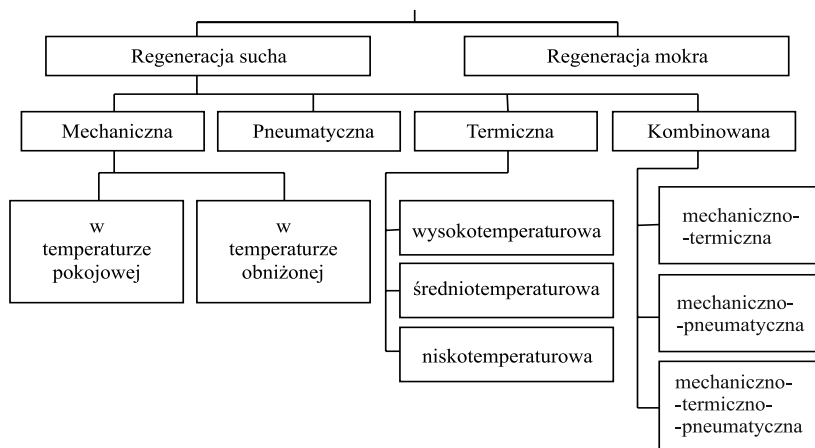
### 2.1. Masa formierska i rdzeniowa

Odpady zużytej masy formierskiej składowane poza odlewniami stanowią potencjalne zagrożenie dla wód gruntowych, gleby i atmosfery. Zanieczyszczenie odpadów pyłami oraz metalami ciężkimi (ołów, kadm, cynk, chrom, żelazo), a także wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi jest powodem zaliczania ich do odpadów niebezpiecznych.

Najbardziej efektywnym sposobem ograniczenia ilości odpadów masy formierskiej i rdzeniowej jest jej recykling polegający na regeneracji osnowy zużytej masy formierskiej. Odzyskuje się wówczas główny składnik masy, to jest piasek formierski, najczęściej piasek kwarcowy zmniejszając tym samym ilości odpadów składowanych.



Regeneracja mas formierskich i rdzeniowych jest technicznym sposobem odzyskiwania osnowy piaskowej ze zużytych mas. Obejmuje ona zespół czynności procesowych, którym poddawana jest masa zużyta, począwszy od wstępnego przygotowania, poprzez regenerację właściwą (rys. 2) do końcowej obróbki regeneratu. Wynikiem tych czynności jest odzyskana osnowa piaskowa o właściwościach zbliżonych do właściwości piasku w stanie czystym.



Rys. 2. Metody regeneracji właściwej [3]

Najczęściej stosowaną metodą regeneracji mas formierskich i rdzeniowych jest regeneracja sucha termiczna. Przeznaczona jest ona do odzyskiwania osnowy piaskowej ze zużytych mas ze spoiwami organicznymi. Regeneracja termiczna wysokotemperaturowa mas ze spoiwami bentonitowymi powoduje całkowitą dezaktywację lepiszcza. Zaletą tej metody jest całkowite usunięcie spoiwa, a więc możliwość pełnego wykorzystania regeneratu do sporządzania świeżych mas formierskich lub rdzeniowych. Wadą natomiast jest wysoki koszt budowy i eksploatacji oraz konieczność neutralizacji gazów odlotowych [4].

Niezregenerowane masy formierskie i rdzeniowe można zagospodarować do produkcji materiałów budowlanych, produkcji klinkieru, betonów i zapraw budowlanych oraz produkcji ceramicznych wypalanych materiałów budowlanych.

## 2.2. Pyły z odpylania pieców odlewniczych [3]

Pyły te są w większości wychwytywane przez urządzenia odpylające, takie jak: cyklony, suche filtry workowe, mokre skrubery lub łapacze iskier. Klasyfikowane są one jako odpad niebezpieczny ze względu na występowanie w nich metali ciężkich, taki jak: ołów, kadm, cynk, chrom, i nikiel. Zgodnie z wymaganiami przepisów dotyczących ochrony środowiska oraz NDT (*Non-destructive testing* – badania nieniszczące) wymagają stosowanie recyklingu. Ponieważ pyły zawierają cenne składniki, które powinny być odzyskane (koksik, tlenki żelaza, tlenek cynku) zagospodarowuje się je przez np. zwracanie do pieca (żeliwiak) za pomocą wdmuchiwanie lub brykietowania.

Pyły te można wykorzystać np. do produkcji kruszywa lekkiego oraz produkcji gumy.

### 2.3. Żużle z procesów wytapiania ciekłego metalu [3]

Żużel składa się z tlenków unoszących się na powierzchni kąpieli metalowej. Tlenki te pochodzą z zanieczyszczeń zawartych w materiałach wsadowych, zużytej wykładziny ogniotrwałej pieca, popiołu koksu oraz z procesów utleniania pierwiastków zawartych we wsadzie metalowym podczas topienia metalu. Odpowiednią konsystencję żużla zapewnia dodatek spoiwa, np. wermikulitu. Przykładowy skład chemiczny żużla żeliwiakowego podano w tabeli 2. W żeliwiaku powstaje około 40–80 kg żużla na 1 tonę ciekłego żeliwa.

Tabela 2

Typowy skład chemiczny żużla żeliwiakowego [3]

Składniki żużla	% masowy
SiO <sub>2</sub>	45–55
CaO	25–40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8–20
MgO	1–3
MnO	1–4
FeO	1–6
Siarczki	< 1
TiO <sub>2</sub>	< 1
ZnO	< 0,1

Żużel zazwyczaj jest składowany razem ze zużytą masą formierską i rdzeniową. Żużel, szczególnie pochodzący z wytopu staliwa, może stanowić zagrożenie dla środowiska ze względu na możliwość wymywania z niego szkodliwych substancji, które mogą przechodzić do wód gruntowych i podziemnych powodując ich zanieczyszczenie.

### 3. Produkty emisji gazowych

Odlewnictwo, które stale rozwija technikę produkcyjną, należy do gałęzi przemysłu o zwiększonym ryzyku zawodowym. Podczas całego procesu produkcji odlewów pracownicy narażeni są na działanie niebezpiecznych, szkodliwych bądź uciążliwych czynników związanych między innymi z emisją szkodliwych substancji.

W USA, na podstawie dokumentu *Clean Air Act Amendments Title III*, uregulowano emisję do powietrza 189 toksycznych związków chemicznych objętych wspólną nazwą *Hazardous Air Pollutants* (HAPs) – niebezpieczne zanieczyszczenie powietrza, o których wiadomo, że są rakotwórcze lub istnieje takie przypuszczenie. HAPs obejmują głównie związki organiczne, w tym należące do grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny) oraz WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne), ale również znajdują się tu związ-

ki metali, np.: antymonu, arsenu, berylu, kadmu, chromu, kobaltu, ołowiu, manganu, rtęci i seleniu, które objęte są wspólną nazwą zanieczyszczeń metalicznych (nieorganicznych). Dla realizacji tej ustawy opracowano między innymi program redukcji emisji z procesów odlewniczych znany pod nazwą CERP (*Casting Emission Reduction Program*). Głównym celem tego programu jest ocena materiałów, wyposażenia i procesów stosowanych pod kątem negatywnego ich oddziaływania na środowisko [5].

W tabeli 3 przedstawiono listę substancji organicznych zidentyfikowanych (z dużym prawdopodobieństwem) w gazach generowanych podczas termicznego rozkładu żywic i utwardzaczy, stosowanych jako składniki spoiw mas formierskich i rdzeniowych. Lista ograniczona została do substancji znajdujących się na liście HAPs opracowanej przez US EPA. Zachowano oryginalną numerację tych substancji z listy 74 substancji.

Głównym źródłem emisji gazów są stosowane spoiwa mas formierskich i rdzeniowych, np.: żywice syntetyczne i utwardzacze oraz nośniki węgla błyszczącego stosowane w masach formierskich z bentonitem jako zabezpieczenie przed przypaleniem się masy do odlewu. Rozkład termiczny, jakiemu podlegają powoduje powstawanie mniej lub bardziej szkodliwych związków organicznych. Można wyróżnić dwie grupy operacji w procesie odlewniczym, podczas których mamy do czynienia z emisją tych substancji. Pierwsza z nich obejmuje procesy, podczas których następuje parowanie lotnych składników, głównie rozpuszczalników, ze spoiwa. Parowanie może zachodzić w temperaturze otoczenia podczas takich operacji, jak sporządzanie masy, wykonywanie rdzeni, formowanie oraz składowanie gotowych form i rdzeni. Druga grupa procesów to te, w których mamy do czynienia z wysoką temperaturą (zalewanie form, krzepnięcie odlewu w formie) powodującą rozkład substancji chemicznych i ich emisję w postaci gazowej.

Związki te, a także pyły generowane są głównie w trakcie zalewania formy ciekłym metalem. Powstające związki chemiczne mogą przenikać do głębiej położonych, w stosunku do odlewu, części formy, kondensować się na ziarnach osnowy piaskowej, a następnie podczas chłodzenia formy czy wybijania odlewu mogą być uwalniane do środowiska, lub wymywane podczas składowania zużytych mas formierskich i rdzeniowych.

Na rysunku 3 przedstawiono główne źródła emisji do powietrza związków z grupy HAPs (*Hazardous Air Pollutants*) dla typowej odlewni stopów żelaza stosującej masy z bentonitem oraz masy ze spoiwami organicznymi wiązanymi chemicznie.

Tabela 3

Substancje organiczne zidentyfikowane w gazach generowanych podczas termicznego rozkładu spoiw stosowanych w masach formierskich [5]

Lp.	Nazwa	Wzór chemiczny	Numer CAS
16	2-metylobenzamina	$C_7H_9N$	95-53-4
18	2-metylofenol (o-krezol)	$C_7H_8O$	95-48-7
24	4-metylofenol (p-krezol)	$C_7H_8O$	106-44-5

27	anilina	$C_8H_7N$	62-53-3
45	bezwodnik ftalowy	$C_7H_4O_3$	85-44-9
46	bifenył	$C_{12}H_{10}$	92-52-4
51	dibenzofuran	$C_{12}H_8O$	132-64-9
54	etylobenzen	$C_8H_{10}$	100-41-4
56	fenol	$C_6H_6O$	108-95-2
62	ksylen	$C_8H_{10}$	1330-20-7
65	naftalen	$C_{10}H_8$	91-20-3
71	styren	$C_8H_8$	100-42-5
72	toluen	$C_7H_8$	108-88-3

#### 4. Ekologiczne uwarunkowania rozwoju mas formierskich

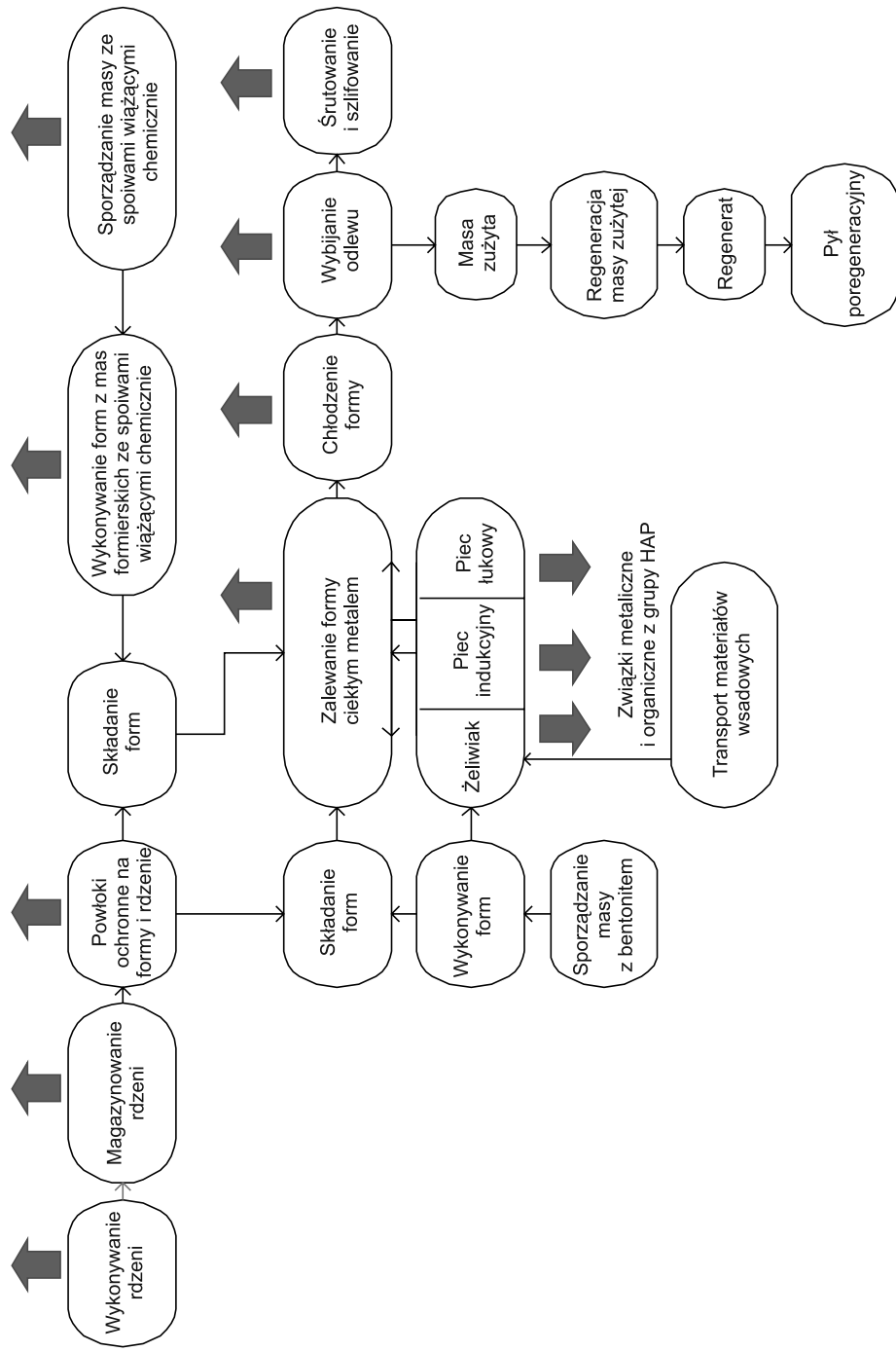
Zdecydowana większość odlewów produkowana jest w jednorazowych formach ceramicznych. Formach wykonanych z mas formierskich i rdzeniowych. Masy formierskie i rdzeniowe powinny zapewnić otrzymanie odlewów o zakładanych właściwości użytkowych, wysokiej dokładności wymiarowej i dużej gładkości powierzchni. O ile pierwszy z tych warunków zależy głównie od rodzaju stopu odlewniczego, a dokładniej jego struktury, to dwa pozostałe są funkcją jakości formy i rdzeni odlewniczych. Od mas formierskich wymaga się także wysokiej ekonomiki procesu i niskiej szkodliwości dla środowiska. Ale ekonomika procesu to nie tylko koszty zakupu składników masy. To także: efektywność procesu formowania, szybkość wiązania, łatwość wykonania form i rdzeni, łatwość wybijania odlewów oraz ich oczyszczania i regeneracji zużytej masy. Istnieje wiele kryteriów oraz wiele podziałów mas formierskich i rdzeniowych. Spośród nich prostotą a zarazem merytorycznym uzasadnieniem charakteryzuje się podział zaproponowany przez D. Boenischa, uzupełniony przez P. Jelinka [6]. Podział ten dzieli masy na trzy generacje w zależności od rodzaju materiału wiążącego:

- I generacji – masy, w których materiałem wiążącym są lepiszcza,
- II generacji – masy, w których materiałem wiążącym są spoiwa,
- III generacji – masy bez materiałów wiążących, zwane też masami wiązаныmi czynnikami fizycznymi.

P. Jelinek [6] uzupełnił ten podział o masy:

- IV generacji – czyli masy wiązane czynnikami biotechnologicznymi.

Dalszy rozwój technologii wytwarzania mas formierskich i rdzeniowych jest jednak ściśle limitowany ostrzymi wymogami odnośnie do ochrony środowiska. Tendencje te nasilają się do tego stopnia, że nawet te technologie, które od dziesięcioleci sprawdzały się w procesach produkcyjnych, muszą być zastąpione rozwiązaniami bardziej ekologicznymi. Przykładem



Rys. 3. Źródła emisji związków z grupy HAPs w odlewni stopów żelaza [5]

takiej technologii są ciekłe masy z krzemianem etylu stosowane w technologii wytapianych modeli. Stosowany do przygotowania tych mas proces hydrolizy krzemianu realizowany jest przy użyciu rozpuszczalników organicznych, których używanie powinno być zdecydowanie ograniczane. Stąd odlewnictwo precyzyjne przechodzi na spoiwa wodne z krzemionką koloidalną [7, 8]. Innym przykładem są – bardzo rozpowszechnione w przemyśle – palne powłoki ochronne. Dotychczas stosowane powłoki ochronne produkowane były głównie na bazie rozpuszczalników organicznych, głównie alkoholu izopropylowego. Ostatnie wymogi Unii Europejskiej nakazują jednak wyeliminowanie ze stosowania w przemyśle rozpuszczalników organicznych. Stosowane dotychczas powłoki po ich naniesieniu na powierzchnię formy i rdzenia podpalano, rozpuszczalnik odparowywał i na powierzchni formy powstawała trwała powłoka ochronna. Jak widać podstawą takich decyzji Unii Europejskiej jest szkodliwe oddziaływanie tych rozpuszczalników na środowisko (rozdz. 3 – CERP (*Casting Emission Reduction Program*)). A zatem to ekologiczne uwarunkowania wymuszają produkcję nowej generacji powłok. Zmusza to producentów powłok do szukania rozwiązań opartych na nowych rozpuszczalnikach na bazie wody [9]. Ale zastosowanie powłok wodnych – także znanych od dawna – zmusza odlewnictwo do stosowania dodatkowej operacji technologicznej czyli suszenia rdzeni i form po naniesieniu powłoki wodnej. W wielu przypadkach, szczególnie średnich i dużych form czy rdzeni jest to praktycznie niemożliwe. Stąd w aktualnej sytuacji światowego odlewnictwa przodujące koncerny, takie jak przykładowo: FOSECO, HÜTTENES-ALBERTUS, ASHLAND czy polska firma PREC-Odlew i inne, prowadzą intensywne prace naukowo-badawcze nad opracowaniem nowej generacji powłok ochronnych na bazie rozpuszczalników wodnych, tzw. powłok wodorozcieńczalnych, czyli takich, które zawierają tak niską zawartość wody, że nie wymagają suszenia w komorach grzewczych.

Z dniem 1 grudnia 2010 roku weszło w życie Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) (nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 roku w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin), które klasyfikuje żywice furfurylowe, stosowane jako spoiwo w masie formierskiej, o zawartości powyżej 25% wolnego alkoholu furfurylowego jako toksyczne. Żywice furfurylowe, które zawierają mniejszą ilość wolnego alkoholu furfurylowego traktowane są jako szkodliwe. Oprócz tego ograniczane powinny być procesy technologiczne emitujące szkodliwe substancje z grupy BTEX-ów, a szczególnie z wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), a takie są emitowane z aktualnie stosowanych technologii tzw. mas furanowych. To spowoduje, że dominujące w światowym odlewnictwie sypkie masy samoutwardzalne z żywicami furfuryłowymi, (tzw. masy furanowe) [5] przy tak dużym obniżeniu zawartości wolnego alkoholu furfurylowego, mogą stracić swoje dotychczasowe znaczenie, ze względu na pogorszenie właściwości technologicznych [11–12].

Przykładem stymulowania postępu technicznego wymaganiami ochrony środowiska jest także proces cold-box pozwalający produkować formy i rdzenie z mas formierskich szybko utwardzalnych bez dodatku utwardzacza (wprowadzany jest do formy lub rdzenia w postaci gazowej, np. CO<sub>2</sub> lub SO<sub>2</sub>), będący szczytowym osiągnięciem odlewnictwa w zakresie seryjnej produkcji rdzeni i form odlewniczych. Na przestrzeni lat proces cold-box zmieniał się bardzo istotnie pod względem aspektów proekologicznych. W pierwotnym rozwiązaniu tej metody, jako rozpuszczalniki dwuskładnikowego spoiwa (żywicy i aktywatora) stosowano wysokoprężące węglowodory aromatyczne (frakcja BTX – benzen, toluen, ksylen, wyższe alkilobenzeny) charakteryzujące się znaczną toksycznością. Technologia ta dawała jednak bardzo wysokie właściwości wytrzymałościowe masy, co predestynowało je do wykonywania najbardziej skomplikowanych rdzeni. W kolejnej generacji technologii frakcją BTX

zastąpiono estrami metyłowymi kwasów tłuszczowych, dzięki czemu zredukowano ilość gazów powstających w trakcie procesów utwardzania i zalewania form.

Aktualnie na świecie produkowane są żywice do procesu cold-box zawierające w swoim składzie rozpuszczalniki estrowe oraz estry krzemianowe [13–14]. Jedynym europejskim producentem tego typu żywic jest firma Hüettnes-Albertus, która w swoich rozwiązaniach stosuje zarówno rozpuszczalniki estrowe jak i ortokrzemiany alkilowe, które charakteryzują się wysoką temperaturą wrzenia, niską toksycznością (nie są klasyfikowane jako związki szkodliwe, rakotwórcze i mutagenne). Właściwości fizykochemiczne estrów krzemianowych w sposób istotny ograniczają emisję szkodliwych gazów i skutecznie redukują nieprzyjemny zapach. Jednak ze względu na wysoką cenę, żywice zawierające ten składnik stosowane są tylko przez nieliczne i duże odlewnie współpracujące głównie z koncernami samochodowymi. Jednak podstawowym problemem stosowania nowych generacji rozpuszczalników jest istotne obniżenie wytrzymałości tych mas.

Jak widać odlewnictwo decyduje się nawet na technologie o gorszych parametrach technologicznych byle tylko wypełnić wysokie wymagania odnośnie do obniżenia szkodliwości procesu dla środowiska.

Dotyczy to także klasycznych mas formierskich z bentonitem, uważanych dotychczas za całkowicie proekologiczne. Powodem zmiany stanowiska jest powszechne stosowanie w tych masach dodatków pyłu węglowego czy innych dodatków węglotwórczych. Po uwzględnieniu wysokiej emisji benzo-a-pirenu (WWA) stają one w szeregu głównych czynników zagrożenia w odlewni. W zakresie ograniczenia emisji szkodliwych substancji do środowiska z mas z bentonitem stosowane są różne technologie. Można to osiągnąć wprowadzając do masy zamienniki pyłu węglowego posiadające większą zdolność do tworzenia „węgla błyszczącego” niż sam pył węglowy a jednocześnie charakteryzujące się zmniejszoną emisją. Nową tendencją jest wprowadzanie do masy dodatków neutralizujących wydzielające się szkodliwe substancje już na etapie zalewania form. Można tu przykładowo wymienić technologię zaawansowanego utleniania powstających substancji szkodliwych (*Advanced Oxidation Process AOP*) tzw. Blackwater [15–17].

Dlatego celowa i uzasadniona jest dyskusja nad dalszymi kierunkami rozwojowymi mas formierskich i rdzeniowych.

Jakie zatem mogą obowiązywać tendencje? Z całą pewnością ograniczane będą technologie wykorzystujące jako materiały wiążące żywice syntetyczne. A coraz większego znaczenie nabiorą substancje nieorganiczne, w tym spoiwa krzemianowe. Ich niska szkodliwość dla środowiska łączy się jednak z problemami technologicznymi, takimi jak: słaba wybijalność czy mała zdolność do regeneracji. Kolejnymi interesującymi rozwiązaniami mogą być także masy wiązane biopolimerami, fosforanami czy solami.

## 4.1. Masy ze spoiwami nieorganicznymi

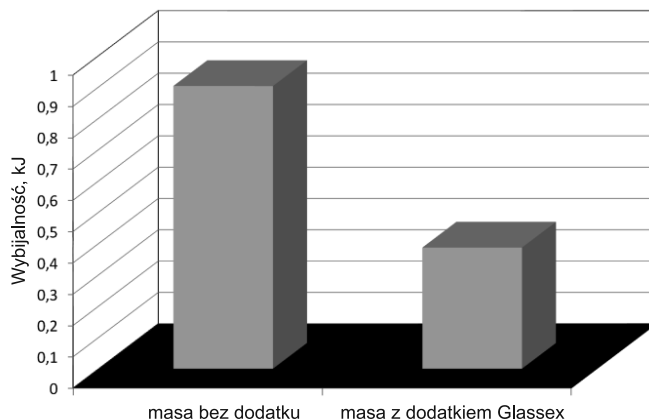
### 4.1.1. Masy ze spoiwami krzemianowymi

W grupie mas ze spoiwami krzemianowymi największe zastosowanie znajdują te z uwodnionym krzemianem sodu zwane popularnie masami ze szkłem wodnym. Nieorganiczny charakter spoiwa powoduje, że masy te są przyjazne dla środowiska, ale jednocześnie charakteryzują się słabą wybijalnością oraz małą zdolnością do regeneracji mechanicznej.

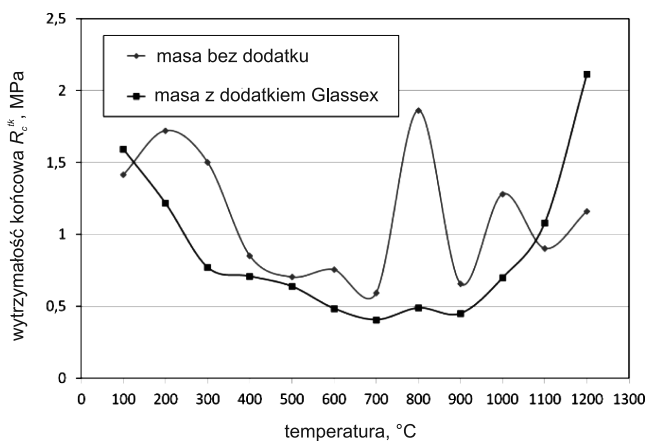
W Pracowni Tworzyw Formierskich Wydziału Odlewnictwa AGH w Krakowie od wielu lat prowadzone są badania mające na celu poprawę wybijalności oraz zdolności do rege-



neracji mas z uwodnionym krzemianem sodu. Autorzy opracowali nowy dodatek (dodatek Glassex) do badanych mas znacząco poprawiający ich wybijalność (rys. 4–5) [18–20].



Rys. 4. Wpływ dodatku Glassex na wybijalność mas z uwodnionym krzemianem sodu badaną na podstawie próby technologicznej PN-85/H-11005 [18]



Rys. 5. Wpływ dodatku Glassex na wybijalność mas z uwodnionym krzemianem sodu badaną na podstawie pomiaru wytrzymałości końcowej  $R_c^{th}$  [13]

Kolejnym etapem prowadzonych badań była próba poprawy jakości regeneratu z mas z uwodnionym krzemianem sodu.

Według danych literaturowych [6, 21, 22] oraz badań własnych autorów [23] powstający w wyniku reakcji uwodnionego krzemianu sodu z estrami kwasu octowego (stosowanymi jako utwardzacz do mas z uwodnionym krzemianem sodu) związek:  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kumuluje się w procesie regeneracji mechanicznej, powodując spadek właściwości technolo-

gicznych masy. Ponadto związek ten jest odpowiedzialny za stan plastyczny masy występujący w przypadku większych form czy rdzeni. Stan ten może powodować deformację własną masy, a w niekorzystnych warunkach nawet destrukcję formy czy rdzeni [21].

Autorzy opracowali nowe utwardzacze do mas z uwodnionym krzemianem sodu oparte na estrach kwasu węglowego (Ixional SD i Jeffsol BC) [23, 24]. W wyniku reakcji uwodnionego krzemianu sodu z estrami kwasu węglowego powstaje węglan sodu. Związek ten nie pogarsza jakości regeneratu uzyskiwanego z badanych mas [16]. Utwardzacze te zostały wdrożone w kilku polskich odlewniach.

Interesującym kierunkiem jest stosowanie nowej generacji spoiw (po roku 2003) nieorganicznych przeznaczonych do mas utwardzanych technologią Hot – Box i Warm – Box, gorącym powietrzem lub mikrofalami [20]. Można tu wymienić zastosowanie modyfikowanych alkalicznych krzemianów w technologii INOTEC [26], AWB [27], CORDIS [28], CAST CLEAN [29], DILAB [30], DESIL – J [31] i inne.

#### 4.1.2. Masy z geopolimerami

Istnieją także rozwiązania alternatywne, wykorzystujące do wytwarzania mas inne spoiwa nieorganiczne. Przykładem takiego interesującego rozwiązania są masy ze spoiwem geopolimerowym [32, 33]. Geopolimery należą do alkalicznych glinokrzemianów. Są to materiały zawierające krzem, glin oraz pierwiastek alkaliczny taki jak sód lub potas. W przyrodzie występują takie materiały w postaci zeolitów. Geopolimery jednak nie powstają w wyniku procesów geologicznych, lecz otrzymywane są syntetycznie. Geopolimerami są nazywane ze względu na fakt, że ich skład jest zbliżony do składu naturalnych minerałów.

Geopolimery znajdują się ostatnio w centrum uwagi wielu gałęzi przemysłu. Materiał ten może być interesujący także dla odlewnictwa. Kilka lat temu pojawiło się we Francji spoiwo na bazie geopolimerów, przeznaczone do specjalnych zastosowań (rdzenie do odlewania ciśnieniowego, odlewy z wtopionymi częściami metalowymi itp.). Utwardzane za pomocą estrów masy samoutwardzalne na bazie piasków kwarcowych zawierały 6–7% spoiwa geopolimerowego.

Innym rozwiązaniem jest stworzony w Republice Czeskiej nowy nieorganiczny układ wiążący korzystający z nieorganicznego spoiwa geopolimerowego do mas samoutwardzalnych, które przeznaczone są do produkcji zwykłych form i rdzeni [33]. Chodzi o polimer nieorganiczny na bazie krzemu i glinu. Polimery te nazywane są także „polisialatami”. Spoiwo geopolimerowe, stosowane obecnie do przygotowywania mas samoutwardzalnych, jest klarowną lepłą cieczą o niskim stopniu polimeryzacji. Na skutek działania utwardzacza rośnie stopień polimeryzacji i dochodzi do powstania polimeru o wysokiej zdolności wiążącej. Do utwardzania mas samoutwardzalnych ze spoiwem geopolimerowym stosowanych jest kilka utwardzaczy, które pozwalają na regulację żywotności mas samoutwardzalnych w zakresie od 1 do 90 min. Na skutek działania utwardzacza dochodzi do stopniowej polimeryzacji, co powoduje sukcesywny wzrost lepkości cieczy i jej przemianę w substancję stałą – polimer. Wynikiem procesu polimeryzacji jest stały polimer nieorganiczny o charakterystycznej strukturze. Masa ze spoiwem geopolimerowym charakteryzuje się destrukcją adhezyjną (typową dla mas z żywicami syntetycznymi). Zawartość geopolimeru w masie waha się w granicach 1,6–1,8 części wagowych, co gwarantuje wytrzymałość na zginanie wynoszące około 1,8 MPa. Wyraźnie niższa zawartość wody oraz charakter spoiwa wpływa na lepszą podatność masy i jej zdolność do regeneracji mechanicznej.

### 4.1.3. Masy ze spoiwami fosforanowymi

Grupą mas, nad którymi prowadzone są intensywne prace badawcze, są masy ze spoiwami fosforanowymi. Podstawowym składnikiem wiążącym tych mas są fosforany, najczęściej ciekły ortofosforan (V) glinu, rozpuszczalny w wodzie. Drugim składnikiem spoiwa, spełniającym rolę utwardzacza, jest sproszkowany tlenek metalu. Do takich tlenków należą: CuO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, NiO. Zwykle stosowany jest sproszkowany tlenek magnezu (MgO), a rzadziej tlenki żelaza. Odmianą tego procesu są także kompozycje, w których stosuje się kwas ortofosforowy (V) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, sproszkowane tlenki metali (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO) lub krzemian magnezu [15]. Fosforany są to sole kwasu ortofosforowego(V) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, zawierającego fosfor pięciowartościowy. Wyróżnia się: fosforany(V), obojętne o ogólnym wzorze Me<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, wodorofosforany(V) Me<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> i diwodorofosforany(V) MeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, przy czym te ostatnie są na ogół rozpuszczalne w wodzie. Ogrzewanie wodorofosforanów(V) prowadzi do uzyskania difosforanów (V) Me<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Jest także drugi szereg wodorofosforanów(V) Me<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ortofosforany(V) nie ulegają zmianom podczas ogrzewania. Niektóre fosforany mają zdolność do polimeryzacji (polifosforany). Są to substancje obejmujące głównie metatetrafosforany(V) oraz ortofosforany(V) i wodorodifosforany(V). W warunkach polskich znana jest masa fosforanowa ze spoiwem Glifos-C. Spoiwo Glifos-C (fosforan glinowo-chromowy) otrzymuje się w stanie ciekłym przez działanie wodorotlenku glinu Al(OH)<sub>3</sub> i bezwodnika kwasu chromowego CrO<sub>3</sub> na rozcieńczony kwas ortofosforowy [5]. Wprowadzenie formaldehydu CH<sub>2</sub>O do ostudzonej, wcześniej przygotowanej mieszaniny powoduje obniżenie wartościowości chromu z Cr<sup>6+</sup> do Cr<sup>3+</sup>. Utworzony w ten sposób fosforan glinowo-chromowy należy do najlepszych i najbardziej znanych kombinowanych spoiw fosforanowych. Fosforan glinowo-chromowy posiada cały szereg zalet, między innymi lepszą adhezję do wielu tworzyw technicznych, większą stabilność struktury szklistej i właściwości wiążących, możliwość uzyskania wyższych właściwości wytrzymałościowych, wyższą temperaturę topnienia. Fosforan glinowo-chromowy posiada przy tym większą ognioodporność i – co ważne z praktycznego punktu widzenia – bardzo stabilne właściwości, nawet po 12 i więcej miesiącach przechowywania. Spoiwo Glifos-C jest amorficzną, niepalną, ciemnozieloną, lepką, gęstą, przezroczystą w cienkiej warstwie cieczą o odczynie kwaśnym, konsystencją przypominającą szkło wodne. Glifos-C jest spoiwem higroskopijnym w stanie niezwiązany; po utwardzeniu w wodzie nie rozpuszcza się. Całkowitą wodoodporność uzyskuje między innymi przez podgrzanie związanych kompozycji do temperatury powyżej 300°C, w której następuje całkowite przereagowanie spoiwa z azo twórczościami i oddzielenie kwasu. Samoutwardzalne masy fosforanowe charakteryzują się bardzo korzystnym zespołem właściwości technologicznych i użytkowych. Masa ta charakteryzuje się ponadto bardzo dobrym odwzorowaniem powierzchni, znikomą osypliwością, znikomą azotwórczością (w temperaturze 1200°C – 7,5 mg/l, przy bardzo korzystnej kinetyce wydzielania gazów, istotnie obniżającej możliwość zagazowania odlewów) i bardzo dobrą wybijałością. Na podstawie badań omówionych w oddzielnej publikacji można stwierdzić, iż stosowanie samoutwardzalnych mas fosforanowych jest bezpieczne ekologicznie [5]. Mechanizmowi wiązania sypkich mas fosforanowych poświęcono też inne publikacje własne [10].

## 4.2. Masy ze spoiwami organicznymi

### 4.2.1. Masy ze spoiwami biodegradowalnymi

Stosowane do tej pory spoiwa organiczne, na bazie żywic syntetycznych, charakteryzują się dobrymi właściwościami technologicznymi, ale też powodują dużą emisję szkodliwych substancji. Dlatego też, współczesne badania naukowe dążą do stopniowego zastępowania spoiw, otrzymywanych z surowców petrochemicznych – biokompozytami polimerowymi, pochodzącymi ze źródeł odnawialnych. Jest to spójne z koncepcją zrównoważonego rozwoju, będącą jednym z priorytetów polityki Unii Europejskiej. Mimo wielu zalet, rynek biopolimerów i biokompozytów jest stosunkowo mały w porównaniu z rynkiem materiałów petrochemicznych. Prognozuje się jednak, że w ciągu najbliższych kilku lat polimery biodegradowalne obejmą ok. 10% światowego rynku poliolefin używanych w rolnictwie oraz na opakowania. Wzrost produkcji polimerów pochodzenia naturalnego będzie możliwy dzięki udoskonaleniu procesów produkcji, a co za tym idzie, obniżeniu cen biopolimerów [34]. Biopolimery są to polimery w pełni biodegradowalne, czyli całkowicie przetwarzane przez mikroorganizmy na CO<sub>2</sub>, wodę i humus. Polimer nazywa się biodegradowalnym, jeśli ulega w całości rozkładowi przez bakterie w wodzie lub w glebie, w warunkach kontrolowanego kompostowania, w ciągu 6 miesięcy.

Wyróżnia się dwa główne typy polimerów biodegradowalnych [34]:

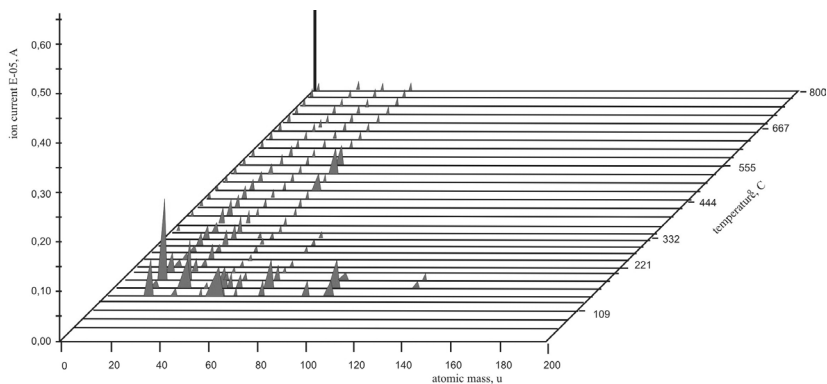
- Polimery biodegradowalne naturalne (biopolimery) – występują w organizmach żywych i są przez nie produkowane.
- Polimery biodegradowalne sztuczne – powstają w wyniku polimeryzacji substancji pochodzących ze źródeł odnawialnych [34].

W tym świetle ważne jest podjęcie badań w zakresie zastosowania polimerów biodegradowalnych do wytwarzania mas formierskich.

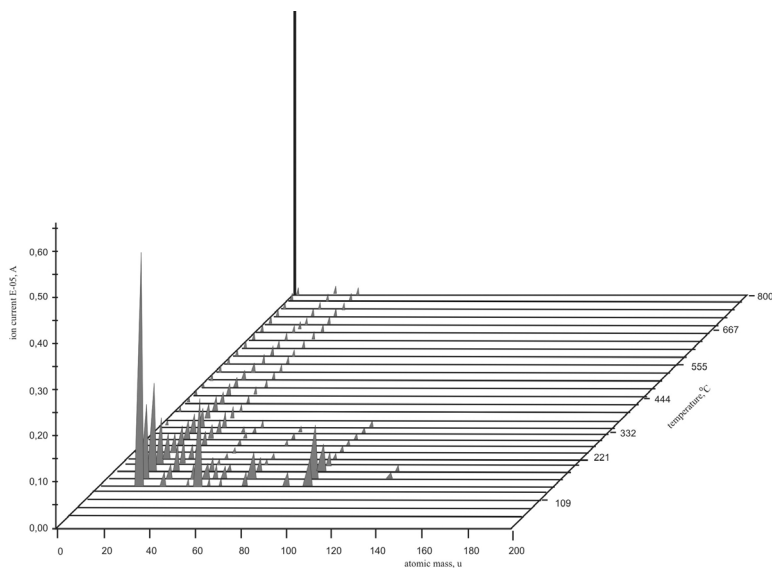
W wyniku poszukiwań na rynku producentów spoiw polimerowych pozyskano następujące materiały, które posłużyły do wykonania badań: PHB (Polihydroksymaślan (*poli-β-hydroksymaślan*, PHB z ang. *polyhydroxybutyrate*) to polimer biodegradowalny z grupy alifatycznych poliestrów produkowany i magazynowany przez bakterie *Ralstonia eutropha* H16, ulegający biodegradacji), CA ( ang. *celulose acetate* = octan celulozy), PCL (Polikaprolakton (PCL) – polimer biodegradowalny), PLA (poliatyd, polimer biodegradowalny), PLGA(kopolimer, ang. *poly(lactic-co-glycolic acid)*), PLA1 (polimer, ang. *Phospholipase A1*), PLA2 (polimer, ang. *Phospholipase A2*). W ramach prowadzonych badań określono także regenerowalność mas z wyżej wymienionymi spoiwami biodegradowalnymi. Dla porównania badaniom poddano także typową sypką masę samoutwardzalną z żywicą furfurylową. Badania pozwoliły uszeregować masy pod kątem regenerowalności. Wykazały one dużą zdolność do regeneracji mechanicznej mas z biopolimerami, dużo wyższą od masy z żywicą furfurylową. Spośród mas z polimerami biodegradowalnymi, najlepszą regenerowalnością charakteryzowała się masa z PHB [35]. Masy z polimerami biodegradowalnymi oceniano także pod kątem szkodliwości dla środowiska [36].

Badania prowadzono przy zastosowaniu wielofunkcyjnego urządzenia do badania właściwości powierzchniowych ciekłych stopów. Konstrukcja urządzenia pozwala między innymi na ciągłą rejestrację zmiany zawartości gazów resztkowych za pomocą spektrometru kwadrupolowego Prisma QMS-120 firmy Pfeiffer w warunkach wysokiej próżni (HV). Badaniom poddano masę z 2 cz.wag. polimeru PLA i dla porównania typową sypką masę

samoutwardzalną z żywicą furfurylową (tzw. masę furanową) zawierającą 1,1 cz. wag. żywicy i 0,55 cz. wag. utwardzacza (roztworu wodnego kwasu PTS). Wyniki uzyskanych badań przedstawiono na rysunkach 6 i 7 [36].



Rys. 6. Analiza wydzielających się gazów w czasie nagrzewania masy z biopolimerem PLA [36]



Rys. 7. Analiza wydzielających się gazów w czasie nagrzewania masy z żywicą Kaltharz [36]

Przeprowadzone badania wykazały, że z masy ze spoiwem biopolimerowym w trakcie wygrzewania wydzielają się gazy o znacznie mniejszym stężeniu szkodliwych substancji. Gazy te nie zawierają benzenu i toluenu (z grupy BTEX), a stężenie ksyłenu jest znikome i nie zawierają ponadto naftalenu, acenafyłenu, fluorenu oraz antracenu z grupy WWA.

### 4.3. Masy ze spoiwami na bazie soli

Na międzynarodowej wystawie odlewniczej GIFA 2003 w Düsseldorfie, firma Laempe zaprezentowała nowe nieorganiczne spoiwo Laempe Kuhs Binder [32, 33]. Spoiwo to na bazie nieorganicznych soli, głównie w roztworze  $MgSO_4$ , nadaje masie odpowiednią wytrzymałość. Szybkość utwardzania rdzeni wynika z szybkości dehydratacji masy. Dlatego urządzenie do produkcji rdzeni podgrzewa masę do temperatury około  $80^\circ C$ , przed wstrzeleniem masy do rdzennicy o temperaturze  $120\text{--}160^\circ C$ . Cykl produkcji rdzeni zależy od ich objętości i wynosi od 10 do 80 s.

Wysokie wytrzymałości – porównywalne z klasycznym procesem Cold-Box – umożliwiają produkcję rdzeni do odlewów nie tylko ze stopów aluminium, miedzi ale także z żeliwa i staliwa. Rdzenie te są rozpuszczalne w wodzie, co umożliwia całkowitą recykulację soli z roztworu. Bardzo korzystne uwarunkowania ekologiczne przemawiają za jakością tej technologii. Główną wadą tej technologii jest możliwość deaktywacji bentonitu jonami  $Mg^{2+}$ , w przypadku gdy rdzenie te są stosowane do form z wilgotnych mas z bentonitem.

Czyste, nieorganiczne sole, prasowane pod wysokimi ciśnieniami, stosowane były od dawna w odlewnictwie do produkcji rdzeni do kokilowego odlewania stopów Al. Wysoka rozpuszczalność rdzeni w wodzie, wysoka gładkość powierzchni odlewów przy braku zjawiska penetracji, ekologiczna przydatność i recykling soli to główne zalety tej technologii.

Aplikacja tej metody do odlewania stopów o wyższej temperaturze zalewania (powyżej  $650^\circ C$ ) była obiektem wielu prac [34–35]. Stosowano masy z innymi rodzajami soli (KCl, NaCl,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ) i kompozycje soli z innymi osnowami ( $ZrSiO_4$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ). Ich celem było:

- zwiększenie wytrzymałości rdzeni,
- zwiększenie wytrzymałości w wysokich temperaturach,
- zastąpienie wysokociśnieniowego prasowania zagęszczaniem za pomocą wstrzeliwania do zimnej lub gorącej rdzennicy, poprawa krystalicznej siły wiązania soli innymi spoiwami (alkaliczne krzemiany, żywice syntetyczne) przy zachowaniu ich dobrej rozpuszczalności w wodzie.

Przykłady mechanicznych właściwości prasowanych rdzeni (56 MPa) zamieszczono w tabeli 4.

Tabela 4

**Przykłady mechanicznych właściwości prasowanych rdzeni (56 MPa)**

Rodzaj soli	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	
			W temperaturze $650^\circ C$	Na zimno, po wygrzaniu w $650^\circ C/1\text{ h}$
KCl	8,53	1,902	6,77	6,34
NaCl	5,89	1,866	3,69	6,35
KCl + $ZrSiO_4$	7,2	1,970	8,92	7,77
NaCl + Zr- $SiO_4$	4,26	2,080	2,89	6,80

Jak widać wysokie wymagania stawiane masom formierskim pod względem ochrony środowiska stymulują kierunki rozwojowe tych mas i muszą być uwzględniane w programach badawczych ośrodków naukowych.

## Literatura

- [1] Godlewski Z., *Modelarstwo*, cz. I, PWSZ, Warszawa 1963.
- [2] Winkler E.S., *Characterization of Foundry Sand Waste*, Technical Report #31, Chelsea Center for Recycling and Economic Department, University of Massachusetts, MA, 2000.
- [3] *Metody ograniczenia odpadów z procesów odlewniczych oraz sposoby ich zagospodarowania*, Praca zbiorowa, Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków 2010.
- [4] Łuczarski M., *Analysis of Impurities Cumulative Effect on Silica Sands Grains During Different Reclamation Processes*, Acta Metallurgica Slovaca, Kosice, rocznik 8, nr 2, t. 1/2 2002, 76-81.
- [5] *Ocena szkodliwości materiałów wiążących stosowanych do mas formierskich i rdzeniowych nowej generacji*, Praca zbiorowa, Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków 2013.
- [6] Jelinek P., *Pojivové soustavy slévárenských formovacích směsí*, Ostrava 2004.
- [7] Karwiński A., *Ekosil – „wodne” spoivo dla Odlewnictwa precyzyjnego*, Biuletyn Instytutu Odlewnictwa nr 5, 1999, 3-15.
- [8] Leyland S.P., Smith I., *Implementing a water-based shell mold system*, Modern Casting. INCAST, April 1998.
- [9] Seeger K., *Zastosowanie pokryć wodnych przy formowaniu ręcznym*, III Konferencja „Materiały formierskie i rdzeniarskie – teoria i praktyka” Hüttenes-Albertus Polska, Zakopane, 20–22.05.2012, 9-18.
- [10] Dobosz S.T.M., *Woda w masach formierskich i rdzeniowych*, Kraków 2006.
- [11] Benz N., Fourberg C., *Przyjazne dla środowiska żywice furanowe z zawartością wolnego alkoholu furfurylowego mniejszą niż 25%*, Materiały formierskie i rdzeniarskie – teoria i praktyka, III Konferencja Hüttenes-Albertus Polska Zakopane, 2012.
- [12] Gieniec A., Magnaset T.M., *Żywice furanowe nowej generacji*, ASK Chemicals Polska, 2013.
- [13] Serghini A., *Krzemianowe systemy cold-box – czy mogą osiągnąć szczyt?*, II Konferencja „Materiały formierskie i rdzeniarskie – teoria i praktyka” Hüttenes-Albertus Polska, Kazimierz Dolny, 29–31.08.2010.
- [14] Serghini A., *Nowoczesne procesy cold-box oraz dodatki do odlewów złożonych*, III Konferencja „Materiały formierskie i rdzeniarskie – teoria i praktyka” Hüttenes-Albertus Polska, Zakopane, 20–22.05.2012, 41-52.
- [15] Głowacki C.R., Crandell G.R., Cannon F.S., Clobes J.K., Yoight R.C., Furness J.C., McComb B.A., Knight S.M., *Emission Studies at a test Foundry using an Advanced Oxidation – Clear Water System*, AFS Transactions, 2003, Vol.111, 579-598.
- [16] Hrazdira D., Rusin K., Ciganek M., *Oxidační procesy v bentonitových směsích*, Česká Slévárenská Společnost, 2004, 131-142.



- [17] Wang Y., Cannon F.S., Neill D., Crawford K., Yoight R.C., *Effects of Advanced Oxidation Treatment on Green Sand Properties and Emissions*, AFS Transactions, Vol. 112, 2004, 635-648.
- [18] Dobosz St.M., Jelinek P., Major-Gabryś K., *Development tendencies of moulding and core sands*, China Foundry, Vol. 8, No. 4, 2011, 438-446.
- [19] Major-Gabryś K., Dobosz St.M., *High-temperature expansion and knock-out properties of moulding sands with water glass*. Archives of Foundry Engineering, Vol. 7, No. 1, 2007, 127-130.
- [20] Dobosz St.M., Major-Gabryś K., *The mechanism of improving the knock-out properties of moulding sands with water glass*, Archives of Foundry Engineering, Vol. 8, No. 1, 2008, 37-42.
- [21] Herecova L., Jelinek P., *Estery kyseliny uhličité – tvrdidla pojiv na bázi sodach silikat*, Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Techniki univerzity Ostrava, Roznov pod Radhostem 2006, 79-86.
- [22] Antoš P., Burian A., *Možnosti regenerace formovacích směsí s vodním sklem*, Slévárství, č. 5-6, 2002, 184-187.
- [23] Major-Gabryś K., Dobosz St.M., *Sypkie masy samoutwardzalne z uwodnionym krzemianem sodu i ciekłymi utwardzaczami estrowymi*, Polska Metalurgia w latach 2006-2010, Komitet Metalurgii Polskiej Akademii Nauk, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków 2010, 328-335.
- [24] Major-Gabryś K., Dobosz St.M., *A new ester hardener for moulding sands with water glass having slower activity*, Archives of Foundry Engineering, 9 (4), 2009, 125-128.
- [25] Jelinek P., *Rozwój spoiw anorganicznych do utwardzania mikrofalowego*, Mat. VIII Konferencji Odlewniczej Technical, 2005, 5-13.
- [26] Wallenhorst C., et al., *Steuerung der Prozessstabilität bei der anorganischen Kernfer-tigung*, Giesserei, 97 (12), 2010, 58-61.
- [27] Wolff A., Steinhäuser T., *AWB – an environment-friendly core production technology*. Giesserei, 91(6), 2004, 80-84.
- [28] Löchte K., Boehm RC., *Das anorganische Bindemittelsystem – Eigenschaften und Er-fahrungen*, Giesserei, 2005, 92 (3), 68-71.
- [29] Kooyers T.J., *Das anorganische Bindersystem Cast Clean*, Giesserei, 94 (5), 2007, 185-188.
- [30] Jelinek P., *Co nového přinesla GIFA 2007*, Slévárství, 8/9, 2007, 388-391.
- [31] Jelinek P., Škuta R., *Pojiva pro termickou konverzi sol-gel na bázi alkalických silikátů*, Slévárství, 1, 2006, 14-18.
- [32] Novotny J., *Masy samoutwardzalne z geopolimerowym układem wiążącym*, Mat. VIII Konferencji Odlewniczej Technical, 2005, 111-118.
- [33] Burian A., Antoš P., Hrazdera M., *Geopolymerni pojivovy system a vlasnosti pojivove obalky zrn*, Vyzkum a vyvoj ve slevarenství, 2005, 200-203.
- [34] Kuciel S., Liber-Kneć A., Zajchowski S., *Biokompozyty na osnowie termoplastycznej skrobi lub mieszaniny polilaktydu ze skrobią napelniane włóknami naturalnymi*, Polimery, 54 (10), 2009, 667-673.
- [35] Major-Gabryś K., Dobosz St. M., Dańko R., Jakubski J., *The estimation of ability to reclamation of moulding sands with biopolymer binders*, Archives Of Foundry Engineering, 11 (2), 2011, 79-84.

- [36] Major-Gabryś K., Dobosz St.M, Jakubski J., *The estimation of harmfulness for environment of moulding sand with biopolymer binder based on polylactide*, Archives of Foundry Engineering, 11 (1), 2011, 69-72.
- [37] Laempe J., *Formen und Kerne auf mineralischer Basis*, Giesserei-Erfahrungsaustausch, 7, 2003, 265-268.
- [38] Kuhs, B., *Inorganic binders in the foundry industry*. Giesserei-Rundschau, 2007, 54, 19-21.
- [39] Kaneko Y., Morita A., *New developments in water soluble salt cores for die casting*, Transactions of the 6th SDCE international die casting congress, Cleveland, Paper No. 91, Ohio November 16–19, 1970.
- [40] Jelínek P., Mikšovský F., Adámková E., *Foundry cores from inorganic salts*, Technológ, roč. II, 2010, 90-95.



JANUSZ POBĘDZA, ANDRZEJ SOBCZYK

## OCENA WŁAŚCIWOŚCI ELEMENTÓW SIŁOWEJ HYDRAULIKI WODNEJ Z NOWOCZESNYMI POWŁOKAMI

---

### EVALUATION OF PROPERTIES OF HIGH PRESSURE WATER HYDRAULIC COMPONENTS WITH MODERN COATINGS

#### Streszczenie

Hydraulika wodna wraca jako alternatywa dla olejów i innych nieprzyjaznych środowisku płynów roboczych, używanych powszechnie w układach napędu i sterowania hydraulicznego. Jedną z barier utrudniających jej rozpowszechnienie jest wysoki koszt materiałów odpornych na korozję, niezbędnych do budowy elementów hydrauliki. Dlatego też niektóre badania ukierunkowane są na opracowanie specjalnych powłok, zapewniających dobre właściwości antykorozyjne oraz mały współczynnik tarcia. Zastosowanie tego typu powłok, dla typowych elementów hydrauliki olejowej, pozwoliłoby na uzyskanie niskiego kosztu dostosowania ich do współpracy z wodą jako czynnikiem roboczym. W artykule przedstawiono wyniki badań pilotażowych wybranych komponentów, w których wprowadzono takie powłoki na elementach ze stali niestopowej. W pierwszej części przedstawiono technologię powlekania i niektóre cechy warstw powłoki, w drugiej części przytoczono wybrane wyniki badań, prowadzonych przez autorów dla powlekanych cylindrów hydraulicznych i zaworów grzybkowych. Na tej podstawie można stwierdzić, że zastosowanie nowoczesnych powłok daje obiecujące perspektywy dla produkcji elementów hydrauliki wodnej.

*Słowa kluczowe: hydraulika wodna, powłoki antykorozyjne i zmniejszające współczynnik tarcia, siłowniki hydrauliczne, zawory grzybkowe*

#### Abstract

Water hydraulics returns as an alternative to oils and other working fluids non environmentally friendly, commonly used in power transmission and hydraulic control systems. One of the barriers to its dissemination is the high cost of corrosion-resistant materials necessary for the construction of hydraulic components. Therefore, some studies are focused on the development of special coatings that provide good anti-corrosive properties and low coefficient of friction. The use of this type of covering, for the typical oil hydraulic components, would provide a lower cost to adapt them for use with water as the working fluid. The article describes the results of pilot research on selected components with novel coatings on parts surface made of carbon steel. The first part relates to coating technology and some of the characteristics of the coating layers, while the other cites selected results of research conducted by the authors for coated hydraulic cylinders and poppet valves. On this basis it can be concluded that the use of modern coatings gives promising prospects for the water hydraulic components manufacturing.

*Keywords: water hydraulic, anticorrosion and low friction coatings, hydraulic cylinders, poppet valves*

## 1. Wprowadzenie

Jednym z wyzwań rozwoju współczesnej hydrauliki siłowej jest opracowanie rozwiązań umożliwiających zastosowanie wody jako cieczy roboczej zamiast stosowanych powszechnie olejów mineralnych czy syntetycznych [1–4]. W ramach europejskiego projektu, pod roboczą nazwą HYDRO-COAT, podjęto zagadnienie opracowania nowej generacji powłok, co pozwoliłoby na łatwe i tanie zaadaptowanie typowych elementów hydrauliki olejowej do pracy z wodą. Prace badawcze, zrealizowane w ramach projektu HYDRO-COAT, doprowadziły do rozwoju wiedzy z obszaru technologii chemicznego i fizycznego powlekania materiałów, dając możliwość integracji powłok typu Diamond Like Carbon (DLC) z innowacyjną strukturą samosmarną: Columnar Nano-structured Coating (CNC).

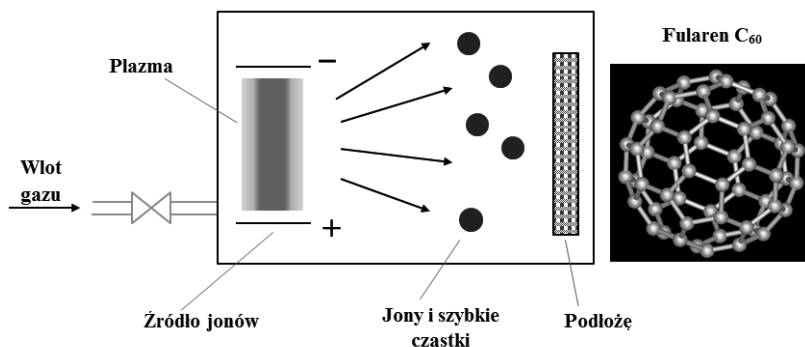
## 2. Powłoki stosowane do elementów wysokociśnieniowej hydrauliki wodnej

W tabeli 1 zestawiono trzy różne rodzaje stosowanych w badaniach powłok: CNC, Ni-P oraz DLC wraz z krótkim opisem procesu umożliwiającego ich otrzymanie [5–6].

Tabela 1

Rodzaje stosowanych powłok

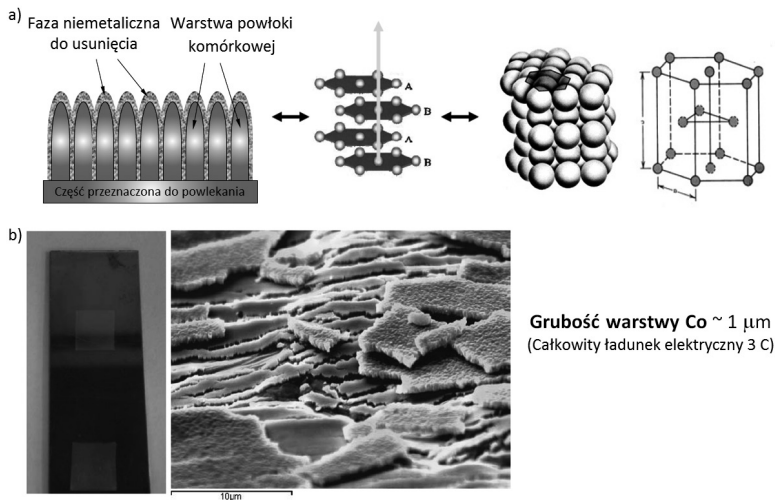
Symbol	Rodzaj powłoki	Opis procesu
CNC	Columnar Nanostructured Coating	Powłoka galwaniczna (osadzanie Co)
Ni-P	Nickel – Phosphor	Powłoka chemiczna (osadzanie Ni)
DLC	Diamond Like Carbon	Plazmowo wspomagane osadzanie chemiczne (PACVD) (osadzanie C)



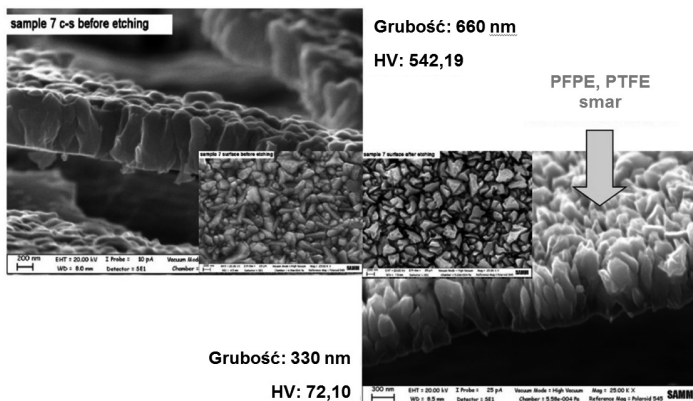
Rys. 1. Ilustracja procesu wytwarzania warstwy Diamond Like Carbon [5]

Powłoka typu DLC charakteryzuje się następującymi właściwościami [5]: twardość 3000–4000 HV, współczynnik tarcia ~0,2 (suchy) ~0,1 (w wodzie), wysoka odporność na korozję w środowisku wodnym, grubość warstwy ~1 μm, duża gładkość powierzchni (struktura amorficzna), stabilność chemiczna, niska temperatura osadzania, stabilność termiczna aż do + 400°C.

Z kolei technologia CNC (*Columnar Nanostructured Coating*), która może być wykorzystana do obniżenia współczynnika tarcia pomiędzy współpracującymi częściami, przedstawiono rys. 2, natomiast na rys. 3 zobrazowano mikrostrukturę powłoki CNC.



Rys. 2. Obraz powłoki *Columnar Nanostructured Coating* (CNC) [5]: a) schemat budowy powłoki CNC, b) widok makro- i mikroskopowy powłoki

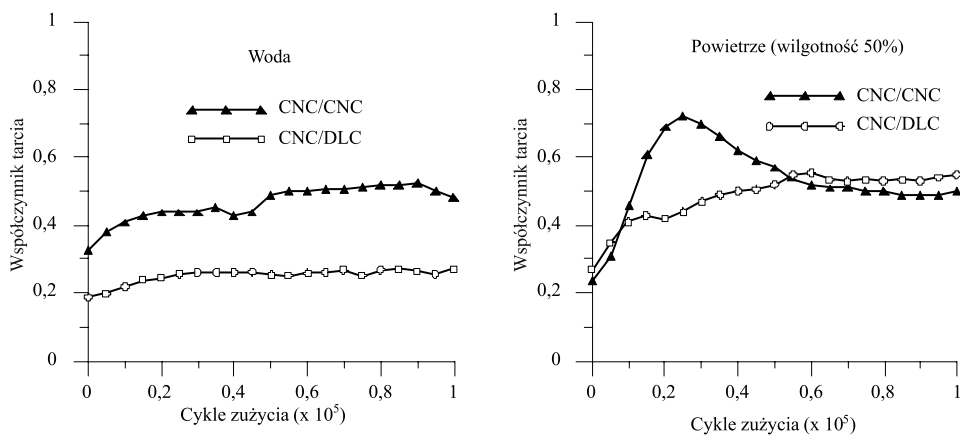


Rys. 3. Mikrostruktura powłoki CNC [5]

Kolumnowa struktura tego typu powłoki, o grubości około 1 mikrometra, w trakcie współpracy wzajemnie przemieszczających się części może ulegać wypełnianiu przez substancję smarną. Taka sytuacja ma miejsce przy współpracy elementów pokrytych powło-

ką CNC z pierścieniami uszczelniającymi wykonanymi z tworzyw sztucznych, wówczas cząsteczki miękkiego materiału osadzają się na powierzchni zewnętrznej powłoki tworząc warstwę o niskim współczynniku tarcia, co jest szczególnie istotne przy pracy w cieczach o niskiej lepkości, takich jak woda.

Na rys. 4 zilustrowano właściwości cierne dla stali z naniesionymi powłokami CNC i DLC, zaczerpnięte z testów tarcia po  $10^5$  cyklach [5]. Można zauważyć, że współczynnik tarcia jest bardzo niski zarówno gdy powierzchnie robocze są „smarowane” wodą, jak również przy braku cieczy pomiędzy nimi i wilgotności powietrza wynoszącej 50%.



Rys. 4. Charakterystyki współczynnika tarcia stali z powłokami CNC i DLC [5]

### 3. Testy laboratoryjne elementów hydrauliki wodnej

W laboratorium napędów hydraulicznych Instytutu Konstrukcji Maszyn Politechniki Krakowskiej przetestowano grupę elementów hydrauliki wodnej, takich jak: siłowniki, pompy, silniki oraz zawory z zastosowaniem omawianych powłok. Najbardziej obiecujące rezultaty uzyskano dla siłowników i zaworów grzybkowych, dlatego też w niniejszym opracowaniu prezentowane są wyniki badań tych komponentów.

#### 3.1. Wyniki badań siłowników z nowymi powłokami

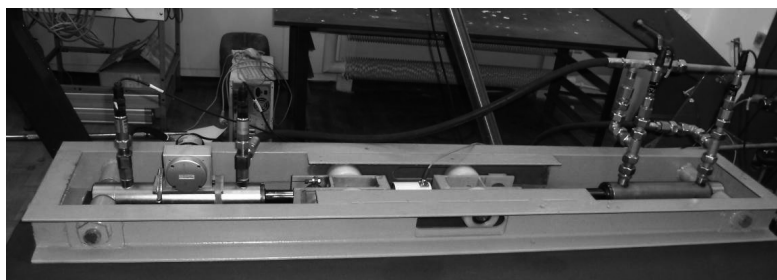
Siłowniki hydrauliczne są bardzo liczną grupą elementów szeroko stosowanych w układach różnego typu. Aby zapewnić ich poprawne działanie oraz niezawodność, na etapie projektowania i wytwarzania poddawane są różnorodnym testom. Przedmiotem badań były dwa egzemplarze prototypowych siłowników, wyprodukowanych przez hiszpańską firmę Cicrosa. Wszystkie powierzchnie mające kontakt z wodą, stosowaną jako czynnik roboczy, zostały pokryte opisanymi w opracowaniu powłokami. Użyte w badaniach siłowniki hydrauliczne posiadały następujące parametry: średnica tłoka  $D = 50$  mm, średnica tłoczyśka  $d = 30$  mm, skok  $h = 200$ , ciśnienie nominalne  $p_n = 14$  MPa.

Program badań obejmował: testy szczelności zewnętrznej i wewnętrznej, próby funkcjonalne oraz wyznaczenie siły tarcia. Sprawdzenie szczelności przeprowadzono na stano-

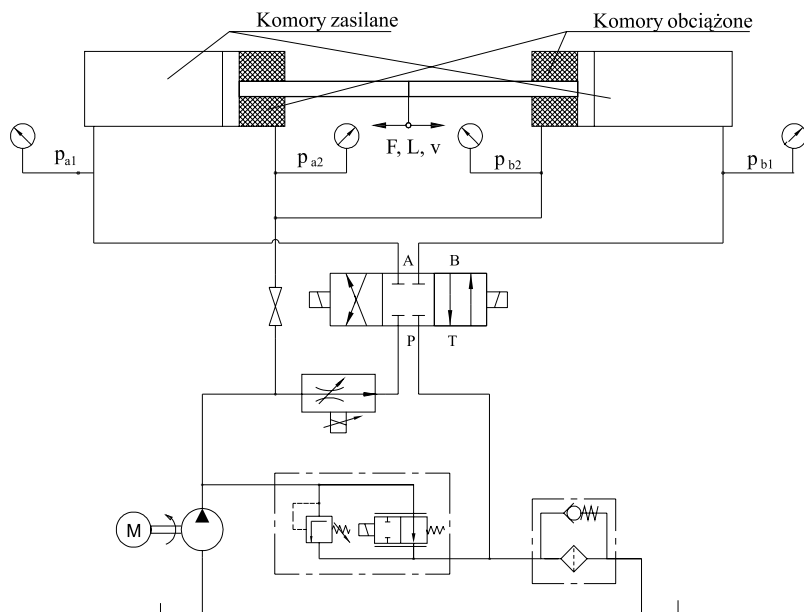


wisku laboratoryjnym dla ciśnienia wynoszącego 150% wartości nominalnej, stwierdzając brak występowania przecieków. Najistotniejsze i najciekawsze było określenie sprawności siłowników, pracujących w układzie hydraulicznym z wodą jako cieczą roboczą. Ponieważ przeprowadzone badania szczelności wykazały sprawność objętościową siłowników równą 100%, zatem mając na celu wyznaczenie sprawności ogólnej, niezbędne było zmierzenie siły tarcia i w konsekwencji obliczenie sprawności hydromechanicznej.

Siła tarcia w siłowniku hydraulicznym jest zmienna i zależy od kilku czynników, takich jak: prędkość wysuwania tłoczyska, ciśnienie, temperatura. Jedną z trudności przy wyznaczaniu sprawności hydromechanicznej jest przeprowadzenie pomiarów przy obciążeniu cylindrów. Dobrym rozwiązaniem przy tego typu badaniach, było zbudowanie stanowiska z dwoma siłownikami połączonymi za pośrednictwem przesuwających się tłoczków, co pokazano na rys. 5, 6.



Rys. 5. Widok stanowiska z zamontowanymi siłownikami w trakcie badań siły tarcia [7]



Rys. 6. Schemat stanowiska do pomiaru siły tarcia siłowników

Zastosowane w stanowisku elementy hydrauliczne: pompa, rozdzielacz, regulator przepływu oraz zawór przelewowy umożliwiły zarówno obciążenie ciśnieniem dowolnych dwóch komór siłowników, jak również zasilanie dwóch pozostałych komór. W ten sposób siłowniki mogły pracować przy różnej wartości siły obciążającej. Z kolei sterowanie prędkością wysuwania tłoczyska realizowane było za pośrednictwem dwudrogowego regulatora przepływu. Dla określonego kierunku ruchu zespołu siłowników jeden z nich działał jako element napędowy, a drugi pełnił rolę obciążenia, natomiast przy przeciwnym kierunku ruchu, role poszczególnych cylindrów ulegały zamianie. Schemat układu przedstawiony na rys. 6 dotyczy pomiaru siły siłownika przy wysuwaniu, natomiast przy pomiarze dla wsuwania tłoczyska, układ połączeń był zmieniany tak, że wstępnie obciążane ciśnieniem były komory tłokowe, a napędzającymi – odtłoczkowe.

Układ hydrauliczny wyposażony był w zespół przetworników pomiarowych: ciśnienia, przemieszczenia i siły wraz z systemem akwizycji danych pomiarowych, co pozwoliło zgromadzić wartości niezbędne do wyznaczania siły tarcia.

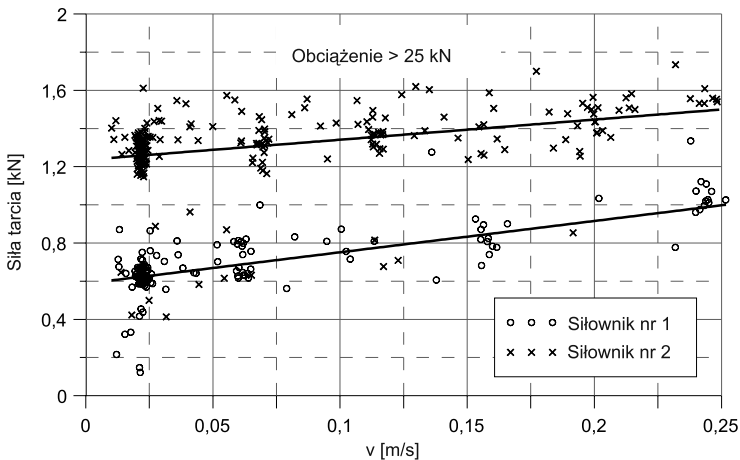
Siłę tarcia siłownika  $F_f$  można obliczyć z zależności:

$$F_f = F - (p_{a1(b1)}A_1 - p_{a2(b2)}A_2), \quad (1)$$

gdzie:

- $F$  [N], – siła efektywna siłownika (mierzona przetwornikiem pomiarowym),
- $p_{a1}, p_{a2}$  [MPa] – ciśnienia dla pierwszego siłownika,
- $p_{b1}, p_{b2}$  [MPa] – ciśnienia dla drugiego siłownika,
- $A_1$  [mm<sup>2</sup>] – powierzchnia tłoka,
- $A_2$  [mm<sup>2</sup>] – powierzchnia tłoczyska.

Przykładowe charakterystyki siły tarcia dla wysuwania tłoczyska w funkcji prędkości przedstawiono na rys. 7, dla dwóch testowanych siłowników przy maksymalnym obciążeniu siłą przekraczającą 25 kN. Siła tarcia była wyznaczona dla poszczególnych wartości prędkości (co ilustrują punkty na wykresie rys. 7), następnie przeprowadzono aproksymację



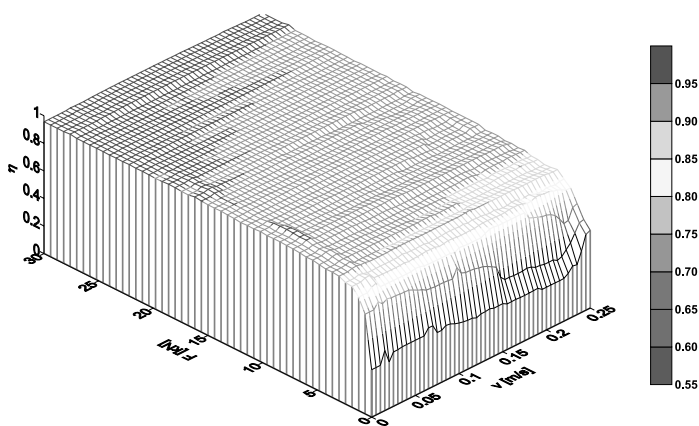
Rys. 7. Charakterystyki siły tarcia w funkcji prędkości dla wysuwania tłoczyska przy obciążeniu > 25 kN

funkcją liniową. Należy zauważyć, że siła tarcia jest mniejsza od 1,5 kN w całym zakresie prędkości, co stanowi mniej niż 6% siły obciążającej – jest to satysfakcjonująca wartość dla siłowników stosowanych w układach hydrauliki wodnej. Podkreślić należy mały wpływ prędkości na wartość siły tarcia, natomiast dość duża różnica pomiędzy dwoma testowanymi cylindrami może być spowodowana zróżnicowaną dokładnością wykonania siłowników prototypowych.

Z praktycznego punktu widzenia, korzystnym jest określenie sprawności siłownika. Biorąc pod uwagę jego szczelność, sprawność ogólna jest równa wprost sprawności hydro-mechanicznej, którą obliczono z następującej zależności:

$$\eta_{hm1(hm2)} = \frac{F}{p_{a1(b1)}A_1 - p_{a2(b2)}A_2} \quad (2)$$

Przykładowa charakterystyka sprawności siłownika w funkcji prędkości i obciążenia pokazana jest na rys. 8. Jak widać sprawność cylindra jest większa od 90% w szerokim zakresie jego parametrów pracy, tylko dla małej wartości siły obciążającej (poniżej 5 kN) sprawność znajduje się poniżej tej granicy.

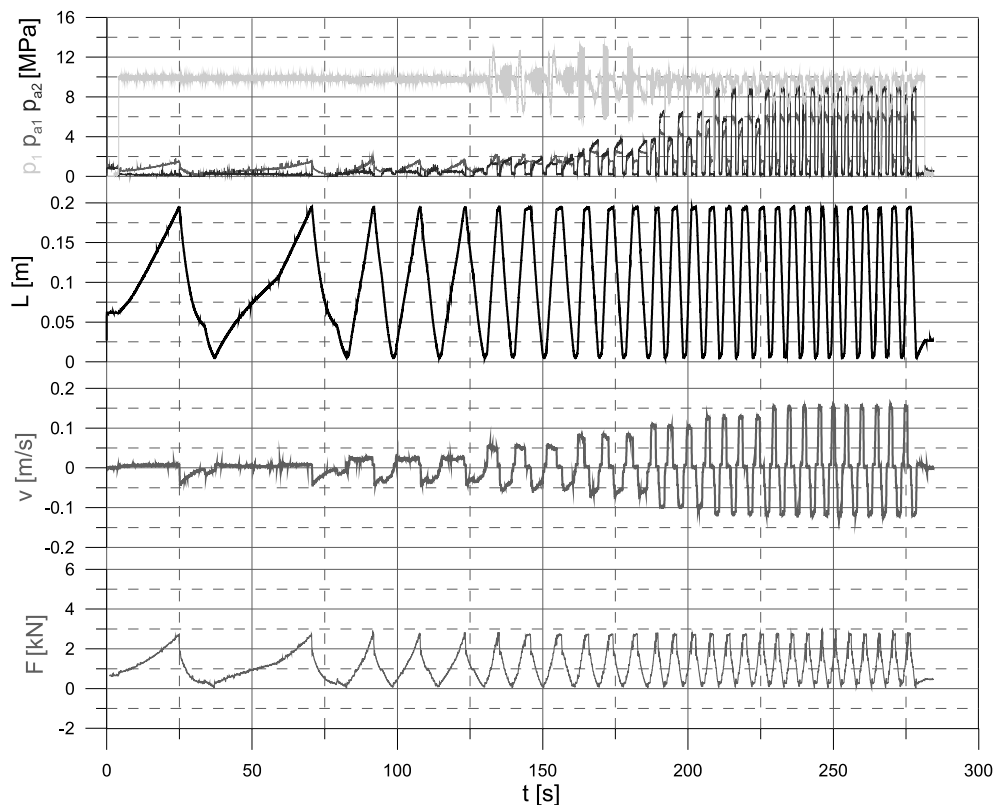


Rys. 8. Charakterystyka sprawności hydro-mechanicznej siłownika w funkcji prędkości i siły obciążającej [7]

Końcowym testem siłownika z nowatorską powłoką były próby funkcjonalne w układzie napędowym mechanizmu ramienia manipulatora. Badania te prowadzono przy różnym obciążeniu mechanizmu i z różną prędkością. Szereg wielkości fizycznych, charakteryzujących pracę napędu, takich jak: ciśnienie w poszczególnych punktach obwodu, wysunięcie siłownika, prędkość i siła, było mierzonych w trakcie prowadzonych prób. Przykładowe przebiegi zarejestrowanych wielkości przedstawiono na rys. 9.

Należy zauważyć, że podczas tych prób praca siłownika była płynna, bez szarpnięć, niezależnie od obciążenia i prędkości. Piki ciśnienia, widoczne dla czasu w przedziale od 130 do 180 s, spowodowane były szybkim przesterowaniem zaworów przy zmianie kierunku ruchu siłownika.

Podsumowując można wysnuć wniosek, iż badane prototypowe konstrukcje siłowników z zastosowanymi powłokami typu CNC i DLC, pracowały poprawnie w układzie hydrauliki



Rys. 9. Wyniki testów funkcjonalnych przy siłowniku z obciążeniem symetrycznym około 1200 [N]

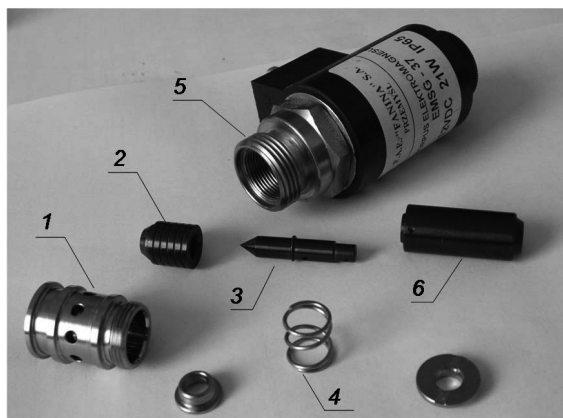
wodnej, dając możliwość zastąpienia konstrukcji wykonanych ze stali odpornych na korozję tańszymi rozwiązaniami.

### 3.2. Badania zaworów z elementami powłokami

Do badań wybrano dwa typy zaworów nabojoych, jednym z nich był grzybkowy zawór typu 2-URES-6 produkcji Ponar Wadowice z dwustanowym sterowaniem elektromagnetycznym, natomiast drugim zaworem był sterowany proporcjonalnie rozdzielacz dwudrogowy dwupołożeniowy typu CSPC15 oferowany przez firmę Hydronit. Budowa nabojoya tych zaworów umożliwia zarówno indywidualne ich stosowanie, jak również konstruowanie zespołów składających się z kilku zaworów w jednym korpusie, przez co można uzyskać złożone funkcje sterowania. Przeprowadzone badania obejmowały szczegółowe testy pojedynczych zaworów, a także opracowanie i weryfikację struktur wielozaworowych w układzie hydrauliki wodnej.

Pierwszy etap eksperymentów poświęcony był określeniu właściwości pojedynczego zaworu nabojoyego 2-URES-6, zainstalowanego w korpusie o dwóch przyłączach. Program

badania obejmował testy funkcjonalne ze sprawdzeniem szczelności, sporządzenie charakterystyki przepływowej oraz pomiar czasu reakcji zaworu, przy różnej wartości ciśnienia obciążającego. Na rys. 10 przedstawiono części zaworu 2-URES-6, w którym grzybek – 2, iglica stożkowa – 3 oraz rdzeń – 6 zostały pokryte powłoką zabezpieczającą CNC, natomiast pozostałe komponenty wykonane są z materiałów odpornych na korozję w wodzie. Parametry użytego zaworu dwustanowego są następujące: maksymalne ciśnienie pracy 20 MPa, nominalne natężenie przepływu 40 dm<sup>3</sup>/min, wymagana filtracja cieczy roboczej 16 μm, moc cewki elektromagnetycznej 26 W.



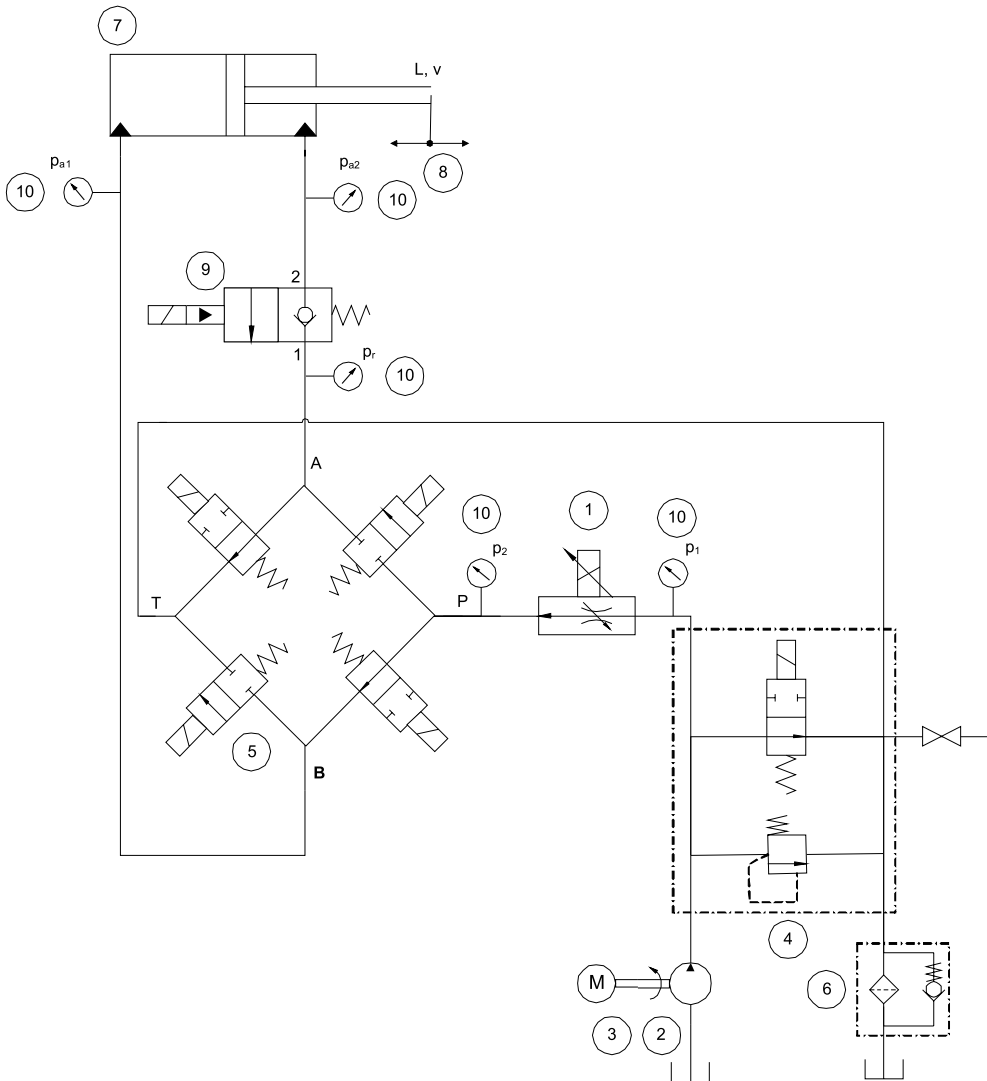
Rys. 10. Części zaworu typu 2-URES-6 [8]

Schemat stanowiska laboratoryjnego, do badań pojedynczego zaworu, przedstawiono na rys. 11, gdzie: 1 – regulator przepływu VOH30PE, 2 – pompa PAH12.5; 3 – silnik elektryczny, 4 – zawór przelewowy VPH15E, 5 – rozdzielacz czterodrogowy VDH30EC3/4, 6 – filtr FRH, 7 – siłownik hydrauliczny, 8 – przetwornik przemieszczenia liniowego HPS-M1-075-10V, 9 – badany zawór, 10 – przetwornik ciśnienia,  $p_{a2}$  – ciśnienie na wejściu zaworu,  $p_r$  – ciśnienie na wyjściu zaworu. Precyzyjny pomiar objętościowego natężenia przepływu w połączeniu z możliwością sterowania wartością różnicy ciśnienia na zaworze daje szerokie możliwości realizowanie różnego rodzaju testów omawianego zaworu.

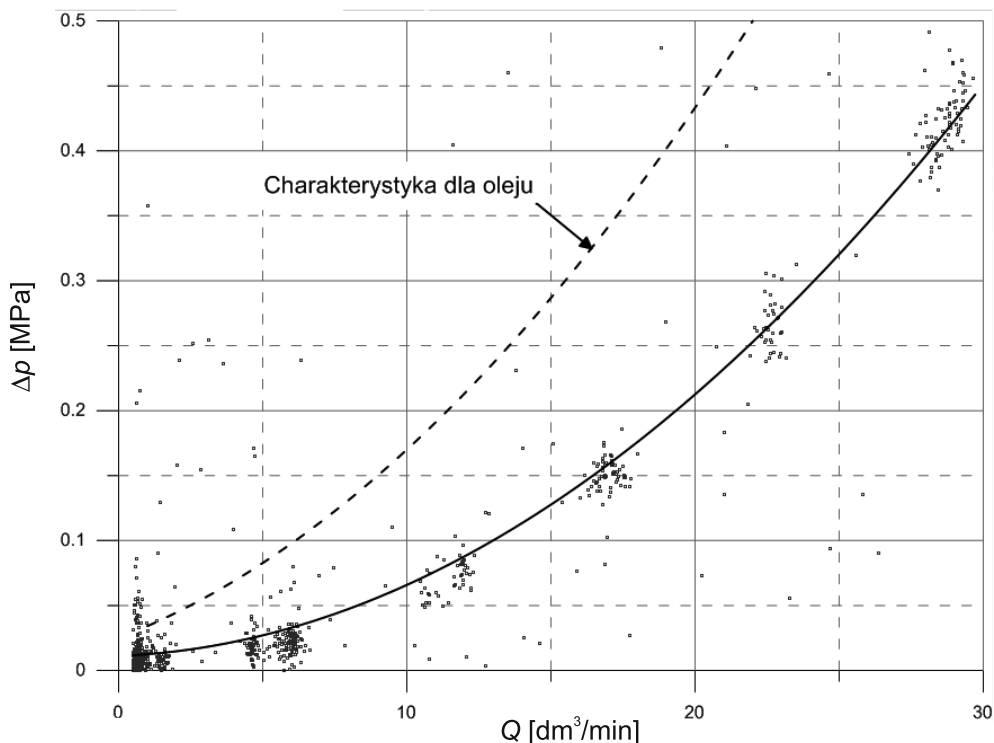
Rys. 12 przedstawia charakterystykę spadku ciśnienia na badanym zaworze w funkcji natężenia przepływu dla pojedynczego zaworu zainstalowanego w korpusie dwudrogowym. Różnica ciśnienia mierzona była dla różnej wartości natężenia przepływu wody, co reprezentują punkty na wykresie, a następnie wyniki aproksymowano funkcją kwadratową. Charakterystyka dla wody, oznaczona linią ciągłą, porównana jest do katalogowej krzywej sporządzonej przy pracy zaworu z olejem – linią kreskową. Sporządzona charakterystyka przepływowa ma typowy kształt dla tego rodzaju konstrukcji, dając 0,25 MPa spadku ciśnienia na zaworze przy przepływie 20 dm<sup>3</sup>/min. Jak widać zastosowanie wody zmniejsza opory przepływu o połowę, pozytywnie wpływając na zmniejszenie strat energii w układach wodnej hydrauliki siłowej.

Kolejną bardzo istotną cechą zaworów jest ich czas reakcji. Wzrost tarcia pomiędzy współpracującymi elementami, przy pracy zaworu z wodą jako cieczą roboczą zamiast oleju,

może być przyczyną zwiększenia czasu przełączania zaworu. Dlatego też istotnym było wyznaczenie czasu reakcji opracowanego zaworu z nowoczesnymi pokryciami. Testy te zrealizowano na tym samym stanowisku, które przedstawiono uprzednio, określając czas pomiędzy skokową zmianą napięcia, a zmianą ciśnienia, jak pokazano to na rys. 13. Czas reakcji zaworu wyznaczono dla różnych wartości ciśnienia w układzie hydraulicznym. Uzyskane wyniki, zestawione w tabeli 2, ilustrują mały wpływ wartości ciśnienia na czas przesterowania badanego zaworu z powłokami ochronnymi CNC. Średnia wartość czasu reakcji zaworu wynosi około 20 ms.



Rys. 11. Schemat stanowiska laboratoryjnego do badań pojedynczego zaworu



Rys. 12. Charakterystyka przepływowa badanego zaworu typu 2-URES-6

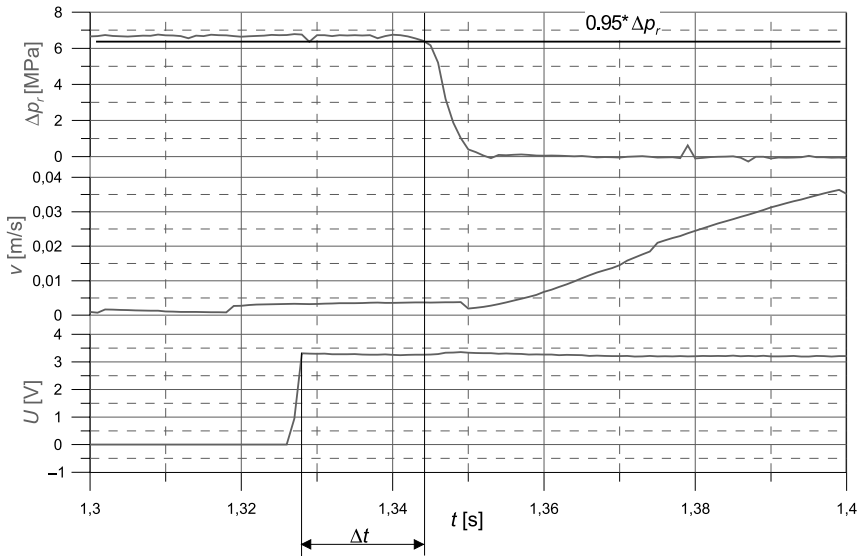
Tabela 2

Czas reakcji dla różnej wartości ciśnienia obciążenia

Ciśnienie [MPa]	Czas reakcji [ms]
6	17
10	19
13	19
16	21

Mając na uwadze bardziej zaawansowane sterowanie przepływem lub prędkością w układzie hydrauliki wodnej, niezbędne jest skonstruowanie rozdzielacza sterowanego proporcjonalnie. Zaadaptowanie typowego rozdzielacza suwakowego do pracy z wodą jako cieczą roboczą jest trudnym przedsięwzięciem. Głównym problemem jest dobór właściwego luzu pomiędzy suwakiem a korpusem. Zbyt duża szczelina zwiększa przecieki rozdzielacza podczas gdy zbyt mały luz, w połączeniu z małą lepkością wody, powoduje bardzo duże tarcie, uniemożliwiając szybkie i precyzyjne otwarcie zaworu. Jest to przyczyną braku proporcjonalnie sterowanych suwakowych rozdzielaczy hydrauliki wodnej na rynku komponentów hydraulicznych [1, 2].





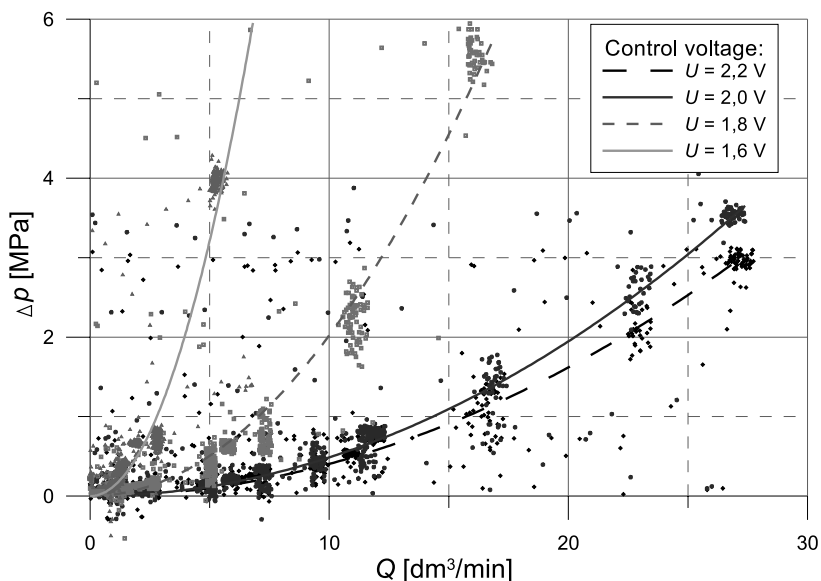
Rys. 13. Odpowiedź skokowa układu przy różnicy ciśnienia około 6 MPa

Dlatego też w badaniach nowej technologii pokryć w aspekcie proporcjonalnie sterowanych elementów siłowej hydrauliki wodnej zastosowano zawory grzybkowe. Wybrano zawór typu CSPC15 firmy Hydronit, który ma budowę nabożową o małej ilości części składowych, a więc łatwo może być dostosowany do pracy z wodą, przez zastosowanie powłok CNC i DLC.

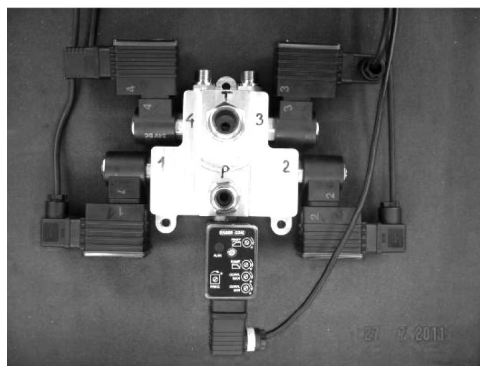
Podobnie jak dla omawianego uprzednio zaworu dwustanowego, program badań rozdzielacza proporcjonalnego obejmował: wyznaczenie czasu otwarcia zaworu, sporządzenie charakterystyki przepływowej z uwzględnieniem napięcia sterującego, a ponadto testy funkcjonalne w hydraulicznym układzie napędowym mechanizmu ramienia manipulatora.

Struktura stanowiska badawczego i zakres mierzonych wielkości były takie same jak wcześniej opisano. Przy wyznaczaniu czasu odpowiedzi zaworu sterowanego proporcjonalnie, stosowano różną częstotliwość sygnału PWM (ang. pulse-width modulation) sterownika zaworu w zakresie od 50 do 400 Hz. W zrealizowanych testach nie zaobserwowano wpływu częstotliwości sygnału impulsowego PWM na czas otwarcia zaworu, który wynosił około 0,06 s. Dłuższy czas reakcji zaworu proporcjonalnego w porównaniu do sterowanego dwustanowo, a także większe opory przepływu (do 1 MPa dla przepływu nominalnego 15 dm<sup>3</sup>/min) rekompensowane są przez możliwość płynnego sterowania przepływem, co można zaobserwować na charakterystyce zamieszczonej na rys. 14. Spadek ciśnienia na zaworze zmierzono dla różnej wartości objętościowego natężenia przepływu, przy 4 poziomach napięcia sterującego.

Po uzyskaniu pozytywnych wyników badań pojedynczego zaworu proporcjonalnego (jeden nabój w korpusie dwudrogowym) zaprojektowano i wykonano prototyp rozdzielacza czterodrogowego – typowego w zastosowaniu do sterowania odbiornikami hydraulicznymi. Widok tego zaworu pokazano na rys. 15, wraz z dedykowanym elektronicznym modułem sterującym.



Rys. 14. Charakterystyka przepływowa proporcjonalnie sterowanego zaworu dla różnych wartości napięcia sterującego

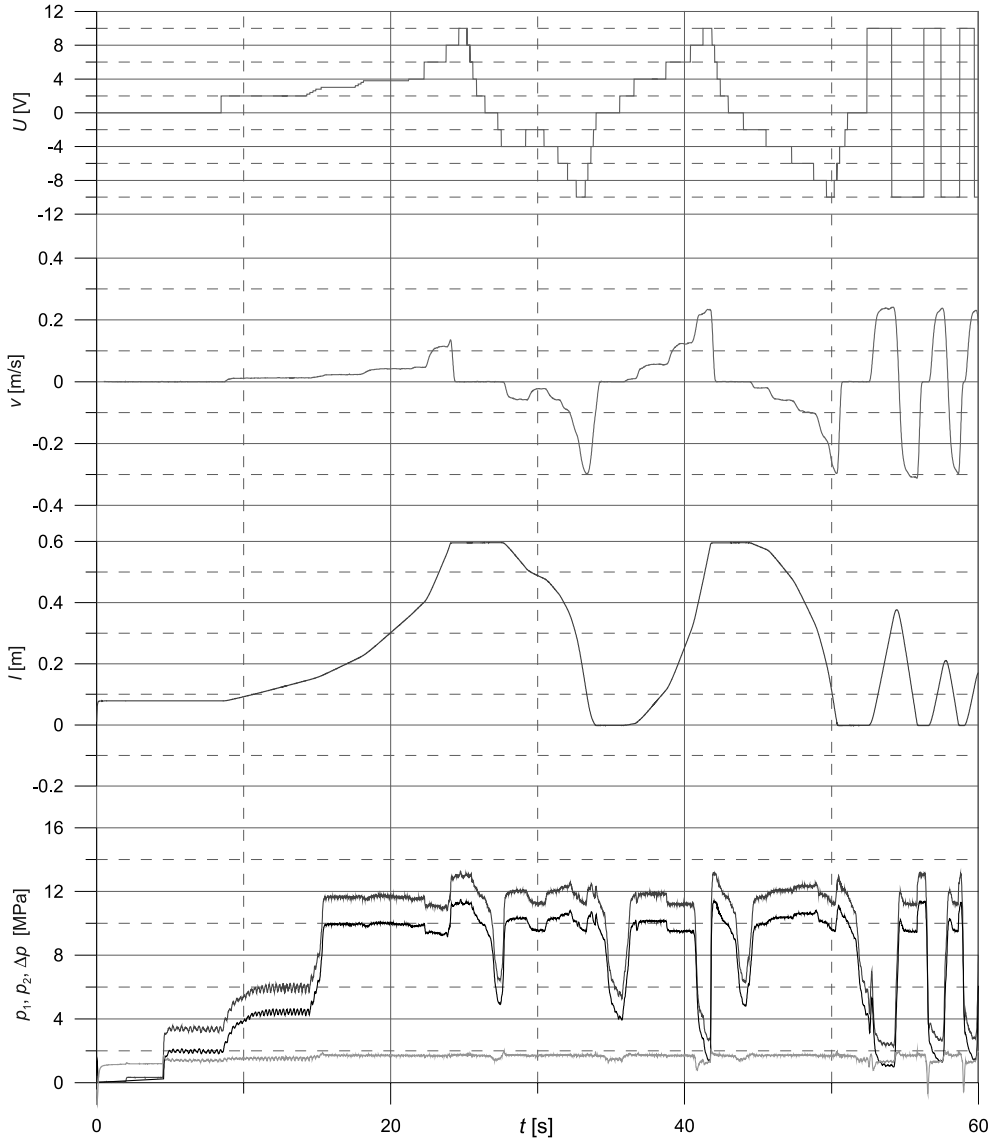


Rys. 15. Czterodrogowy rozdzielacz proporcjonalny i jego elektroniczny moduł sterujący [8]

W trakcie realizacji testów funkcjonalnych prototypu proporcjonalnego rozdzielacza mierzono następujące wielkości: napięcie sterujące  $U$ , prędkość ruchu siłownika  $v$  i jego wysunięcie  $l$ , oraz ciśnienie w poszczególnych punktach układu. Przykładowe przebiegi zarejestrowanych wielkości zamieszczono na rys. 16. Szczególną uwagę zwrócono na płynność zmian prędkości przy różnym napięciu sterowania.

Należy podkreślić, że połączenie zespołu rozdzielaczy zaworowych z dedykowanym sterownikiem elektronicznym dają dużą różnorodność możliwych konfiguracji połączeń. Przykładowo czterodrogowy rozdzielacz z pięcioma proporcjonalnie sterowanymi zaworami

grzybkowymi (cztery w typowym układzie mostka i jeden dodatkowy do odciążenia pompy w położeniu neutralnym) realizuje 32 konfiguracje połączeń dla jednego zespołu rozdzielacza. Można uzyskać 5 niezależnie sterowanych pól powierzchni przepływowych, 5 różnych nastawianych przekryć, 5 różnych sterowanych ramp, szczelność (uszczelnienie grzybkowe), dobrą dynamikę. Wszystkie te korzyści w pełni kompensują niedostatki rozwiązania takie jak większe gabaryty i konieczność zaawansowanego sterowania elektronicznego.



Rys. 16. Przebiegi czasowe wielkości charakteryzujących pracę napędu stanowiska w trakcie testów funkcjonalnych

#### 4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń i uzyskanych wyników można stwierdzić, że technologie pokryć *Columnar Nanostructured Coating* (CNC) i *Diamond Like Carbon* (DLC) użyte w programie badań projektu Hydrocoat potwierdziły możliwość zaadaptowania typowych elementów hydrauliki olejowej do pracy z wodą jako czynnikiem roboczym w wysokociśnieniowych układach hydrauliki wodnej. Te nowoczesne powłoki zapewniły zarówno ochronę przed korozją, jak również pozwoliły na obniżenie współczynnika tarcia przy braku czynnika smarnego, jakim w typowych układach hydraulicznych jest olej. Z tym, że najlepsze wyniki uzyskano dla siłowników hydraulicznych i zaworów grzybkowych. Powłoki wewnętrznych powierzchni tulei cylindra i tłoka oraz zewnętrznej powierzchni tłoczyska potwierdziły skuteczność zabezpieczenia powierzchni przeciw korozji z jednoczesnym do przyjęcia współczynnikiem tarcia hydromechanicznego, nie różniącym się co do poziomu od wartości dla siłowników olejowych.

Badania pojedynczego grzybkowego zaworu dwudrogowego wykazały znaczące zmniejszenie oporów przepływu wody przez zawór w stosunku do uzyskanych dla oleju przy jednocześnie akceptowalnej, dla tego typu elementów sterujących w układach hydraulicznych, odpowiedzi czasowej na poziomie 0,02 s dla zaworu typu ON/OFF oraz 0,06 s dla zaworu proporcjonalnego. Wyniki badań opracowanego w ramach projektu bloku zaworowego potwierdziły jego poprawną pracę w układzie sterowania stanowiska badawczego hydrauliki wodnej. Blok sterujący zbudowany na bazie zaworów typu 2-URES-6 charakteryzuje się niższymi oporami przepływu i może być z powodzeniem używany w układach nie wymagających sterowania natężeniem przepływu. Natomiast użycie proporcjonalnie sterowanych elementów typu CSPC15, wprowadza wprawdzie zwiększone straty ciśnienia ale pozwala na płynne sterowanie natężeniem przepływu w zakresie od 0 do 15 dm<sup>3</sup>/min. Dobre cechy funkcjonalne, wysoka jakość sterowania oraz relatywnie niskie koszty pozwalają na sformułowanie wniosku, że zawory grzybkowe pokryte specjalnymi powłokami stanowią dla wysokociśnieniowej hydrauliki wodnej obiecujące rozwiązanie tam, gdzie potrzeba zastosować zwykły lub proporcjonalny powszechnie stosowany rozdzielacz czterodrogowy.

Reasumując można stwierdzić, że stosując sprawdzoną w ramach projektu Hydrocoat technologię pokryć CNC i DLC, możliwe jest adaptowanie masowo produkowanych, przez co tanich, elementów hydrauliki olejowej do użycia z wodą jako czynnikiem roboczym. Tym bardziej, że rozwiązanie takie może być tańsze od produkowania elementów dla hydrauliki wodnej z drogich i trudnych w obróbkę materiałów, w tym stali odpornych na korozję, stwarzając nowe otwarcie dla stosowania hydrauliki wodnej w układach, którym stawiane są coraz wyższe wymagania ochrony środowiska i higieniczne. A uzyskane doświadczenia mogą być wykorzystane do uzyskiwania opisaną metodą innych elementów napędu i sterowania hydraulicznego.

Należy tu dodać, że technologie tego rodzaju powłok w zastosowaniu do elementów hydrauliki wysokociśnieniowej wymagają dalszych badań, chociażby ze względu na stwierdzone w czasie badań ślady zużycia.

## Literatura

- [1] Trostmann E., *Water hydraulics control technology*, Marcel Dekker inc., New York 1996.
- [2] Sobczyk A., *Water Hydraulics – the Industrial Perspective*, in Mads Grahl Madsen (Ed.), *Water Hydraulics. The Natural Choice*, Bergen University College, Norway 2004, 34-67.
- [3] Conrad F., Pobędza J., Sobczyk A., *IT-Tools Concept for Simulation and Design of Water Hydraulic Mechatronic Test Facilities for Motion Control and Operation in Environmentally Sensitive Application Areas*, Anaheim, California, USA, November 13–19, 2004, 277-285.
- [4] Sobczyk A., *Improvement of hydraulic system efficiency by means of energy recuperation*, monograph, Cracow University of Technology Press, Krakow 2011.
- [5] Information on <http://www.hydrocoat.eu>
- [6] Zhao F., Franz S., Vincenzo A., Cavallotti P.L., Sansotera M., Navarrini W., *Electrodeposition of nanostructured columnar cobalt for self-lubricant coatings*, *Electrochimica Acta*, 2011.
- [7] Gawlik A., Pobędza J., Sobczyk A., Walczak P., *Badania siłowników hydraulicznych dla hydrauliki wodnej z pokryciami powierzchni przy użyciu technologii DLC i CNC*, [w:] *Wybrane problemy rozwoju maszyn roboczych*, po red. A. Muc, Kraków 2011, 33-49.
- [8] Gawlik A., Pobędza J., Sobczyk A., Walczak P., *Tests of directional poppet valves with DLC and CNC coatings for water hydraulic*, International Scientific – Technical Conference: Hydraulics and Pneumatics, Wrocław 2012, 519-531.

JÓZEF KŁAPUT

## PRZYJAZNY ŚRODOWISKU I MAŁOINWAZYJNY SPOSÓB BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH

## ECO-FRIENDLY AND LOW-DESTRUCTIVE MODERN TEST OF MECHANICAL PROPERTIES

### Streszczenie

Określanie zmieniających się właściwości materiałów konstrukcyjnych w czasie eksploatacji, przez ich badanie metodą bezpośrednią prowadzi do rozwoju innowacyjnych technik opartych na próbkach o niewielkich wymiarach. W pracy opisano małoinwazyjną metodę badania właściwości mechanicznych materiałów. Metoda ta jest nie tylko małoinwazyjna, lecz również w całej swojej rozciągłości proekologiczna i dająca duże oszczędności czasu i energii. Szczególne jej zalety to, że może być przeznaczona do monitorowania zmian właściwości materiałów będących w eksploatacji oraz dodatkowo wykorzystuje do badań niewielkie ilości materiału. Próbkę do badań są zwykle dwójakiego kształtu. Mogą mieć kształt klasycznych płaskich i okrągłych próbek wytrzymałościowych o minimalnej wielkości nawet kilku milimetrów, jak i próbek w kształcie minikrążków najczęściej o średnicy pomiędzy 8,0 mm lub 6,35 mm i grubości 0,5 mm. Tak niewielkie ilości materiału można pozyskiwać z urządzeń będących przedmiotem badań dzięki specjalnej metodzie *Surface Sampling System* (SSAM). Miejsca pobierania materiału, w przypadku elementów o dużej grubości nie wymagają żadnych napraw. Niekonwencjonalne próbki w postaci minikrążków można badać za pomocą próby wybrzuszałej, jak i próby ścinającej, których opis wraz z rejestrowanymi krzywymi i charakterystycznymi punktami na krzywych przedstawiono w pracy.

*Słowa kluczowe: miniaturowe próbki wytrzymałościowe, niekonwencjonalna próba small punch test, metoda SSAM, próba wybrzuszałej, próba ścinająca, udarność, temperatura przejścia plastyczno-kruchej*

### Abstract

The evaluation of the actual mechanical properties of structural components by direct testing method has led to development of innovative techniques based on miniaturized specimens. This paperwork describes the unconventional, low-destructive test method of mechanical properties. The method is not only low-destructive, but also throughout its entirety environmentally friendly and giving big financial savings as well as savings of time and energy. The specific advantage of small punch test is that method can be used to monitor properties of the materials in service. Test samples are of two shapes, shape of the classic tensile strength samples but with a minimum length of even a few millimeters, and samples of a mini discs with a diameter between 8,0 mm to 6,35 mm and thickness 0,50 mm. Small amount of material for samples is obtained from the equipment thanks to a surface sampling system method (SSAM). The place where the material was cutting off, is smooth and do not require any repair. Mini discs samples may be tested by bulge punch tests or shear punch tests. The description for both tests along with graphs and characteristic points on the curves are presented in the work.

*Keywords: miniature tensile strength specimens, unconventional small punch test, SSAM method, bulge punch test, shear punch test, notched impact strength, ductile to brittle transition temperature*

## 1. Wstęp

Określanie właściwości mechanicznych ma zasadnicze znaczenie na etapie konstruowania i wykonania, jak i w fazie eksploatacji różnorodnych konstrukcji i urządzeń. Liczne normy ustalają szczegółowo przebieg badań zapewniając wiarygodność otrzymanywnych wyników. Jednakże w wielu sytuacjach wykonanie próbek do badań właściwości mechanicznych o standardowych wymiarach jest niemożliwe z powodu niedostatecznej ilości posiadanego materiału.

Coraz częściej, zwłaszcza w przypadku konstrukcji i urządzeń pracujących w sposób ciągły, wymagających okresowych kontroli stopnia degradacji materiału, ze względu na bezpieczeństwo obsługi i działania jak na przykład: elementy turbin energetyki cieplnej, walczaki, króćce, rurociągi i wiele innych, należy rozważyć znaczne zmniejszenie wymiarów próbek.

Jedną z możliwości jest zastosowanie próbek o niewielkich wymiarach o kształtach klasycznych próbek wytrzymałościowych, lecz o minimalnej długości kilku milimetrów i odpowiednio małym przekroju. Drugą obiecującą możliwością jest zastosowanie próbek w postaci cienkich krążków o średnicy zawartej pomiędzy 8,0 i 6,35 milimetrów i grubości 0,5 milimetra. Krążki te zamocowane pomiędzy matrycą i dociskaczem są badane metodą zwaną Small Punch Test (SPT). Ta technologiczna próba została po raz pierwszy wprowadzona w celach oszacowania zmiany właściwości mechanicznych elementów poddanych promieniowaniu w reaktorach jądrowych. Badania te mają zastosowanie również w innych dziedzinach. Najszerszego zastosowania i największych efektów finansowych należy spodziewać się w przypadku monitorowania tą metodą właściwości elementów konstrukcji będących w eksploatacji.

Małoinwazyjny sposób pobierania materiału na próbki powoduje, że miejsca jego pobrania nie wymagają późniejszych napraw. Uzyskane dzięki badaniom minikrążków informacje mogą być z punktu widzenia naukowego i ekonomicznego, nowym podejściem do problemu określania zużycia m.in. cieplnego materiału i oszacowania trwałości resztkowej poszczególnych urządzeń oraz całych systemów. Proponowana metoda, oparta na technice zwanej *Small Punch Test* (SPT), powinna wspomagać dotychczas stosowane badania nieniszczące i rozszerzać informacje o materiale.

## 2. Małoinwazyjny sposób pobierania materiału do badań metodą SSAM

Dzięki wysokiej dokładności współczesnych urządzeń badawczych i wprowadzeniu ciągłej rejestracji danych w postaci cyfrowej, w ostatnich latach nastąpił spadek rozmiarów próbek mających kształty klasyczne, służących do określania właściwości mechanicznych, bez utraty powtarzalności lub niebezpiecznego wzrostu rozrzutu wyników prób. Równocześnie proponowane były nowe niekonwencjonalne typy próbek i procedury badania materiałów. W związku z miniaturyzacją próbek rośnie znaczenie sposobu pobierania materiału. Mała objętość stopu potrzebnego do wykonania minipróbek, wymaga zastosowania niekonwencjonalnych technik jego pozyskiwania. Pozwala to na zminimalizowanie stopienia naruszenia integralności danego elementu czyli negatywny wpływ na funkcjonowanie urządzenia. Szczególnie wysokie korzyści występują w przypadku już eksploatowanych urządzeń przeznaczonych do pracy ciągłej. Można skrócić lub uniknąć przestojów tych urządzeń oraz



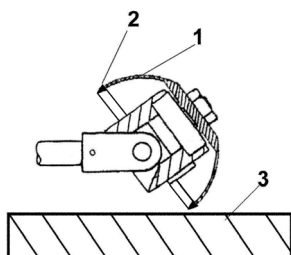
zminimalizować ujemny wpływ ingerencji w konstrukcję obiektu w czasie mechanicznego pobierania materiału do badań.

Dotychczas bowiem, największy problem stanowi naruszenie ciągłości struktury badanego elementu w czasie wycinania dużej ilości materiału na próbki konwencjonalne. Te destrukcyjne metody wymuszają konieczność naprawy miejsc pobrania materiału badawczego przez spawanie odpowiednich „korków”, powiększając zmiany struktury w wyniku powstania strefy wpływu ciepła. Nierzadko miejsca te, poddane podczas spawania szeregowi cykli zmian cieplnych i naprężeń strukturalnych, stają się w przyszłości miejscami inicjacji pęknięć.

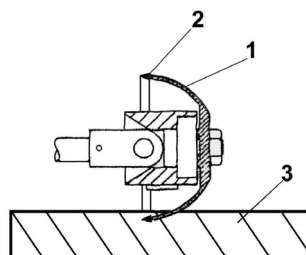
Wyżej opisany problem można skutecznie rozwiązać stosując metodę badania za pomocą próbek o niewielkich wymiarach połączoną z nowym sposobem powierzchniowego pobierania materiału, tzw. *Surface Sampling System* lub w skrócie SSAM, który praktycznie bez tworzenia karbu lub innego negatywnego wpływu na badany element i na próbkę, umożliwia pozyskiwanie materiału z głębokości około 2,5 mm. Urządzenie do powierzchniowego pobierania materiału SSAM zostało opisane w patencie D.W. Mercaldi [1].

Kolejne fazy pobierania materiału do badań przedstawiono na rys. od 1 do 4. Część roboczą urządzenia stanowi półsferyczna ściernica tnąca o grubości 0,5 mm i średnicy około 50,0 mm, element 1 przedstawiony na rys. 1–4. Ostrze narzędzia nr 2, pokryte jest materiałem ściernym. Podczas trwającego około 1 godzinę procesu ściernica wiruje wokół własnej osi, jednocześnie zagłębiając się w powierzchnię badanego elementu nr 3 będącego przedmiotem badań (rys. 2). Urządzenie SSAM wycina materiał na próbki, w kształcie czaszy nr 4 o promieniu części kuliste odpowiadającej połowie średnicy narzędzia roboczego, średnicy podstawy około 20 mm i jej powierzchni równej około 3,0 cm<sup>2</sup> (rys. 3). Brak deformacji i wpływów cieplnych w materiale na próbki pozyskiwanym tą metodą, mimo wysokiej prędkości obrotowej narzędzia, wynika z zastosowania bardzo małego jego posuwu, w połączeniu z intensywnym chłodzeniem cieczą. Po zakończeniu odcinania, w celu uniknięcia uszkodzenia wirującego narzędzia, odcięty materiał chwytny jest przez nieruchomy magnes stały nr 5. Urządzenie SSAM, którego funkcjonowanie sterowane jest przez mikroprocesor, może pobierać materiał zarówno z powierzchni płaskich, półkulistych jak i wnek (wewnętrzne powierzchnie rur, wnętrza cylindrów, itp.), o ile wewnętrzna średnica jest większa od 75,0 mm.

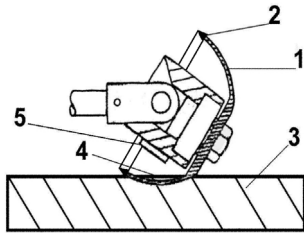
Miejsce pobrania materiału nr 6 jest gładkie, bez karbów i zadziorów (rys. 4). Nie wymaga napraw poprzez napawanie, szlifowanie lub wykonywanie tym podobnych zabiegów.



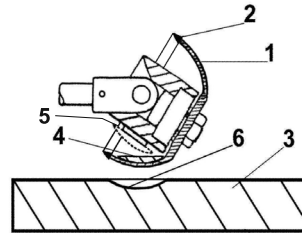
Rys. 1. Początek operacji pobierania materiału do badań metodą SSAM [1]



Rys. 2. Ściernica zagłębia się w powierzchnię badanego elementu [1]



Rys. 3. Końcowa faza wycinania materiału do badań [1]



Rys. 4. Zakończenie operacji pobierania materiału [1]

### 3. Próbki o niewielkich wymiarach do badań właściwości mechanicznych materiałów

Z materiału pozyskanego metodą SSAM można wykonywać próbki do badań zarówno o kształtach konwencjonalnych, jak i niekonwencjonalnych, których cechą wspólną są nieduże gabaryty. Można je zasadniczo podzielić na dwa rodzaje:

- Próbki do badania właściwości mechanicznych i odporności na pękanie o kształtach konwencjonalnych, o różnych przekrojach, lecz o miniaturowych kształtach, do których wykonania potrzebne jest precyzyjne oprzyrządowanie.
- Próbki o kształtach niekonwencjonalnych, np. w kształcie krążków najczęściej o średnicy 8,00 mm lub 6,35 mm i grubości 0,5 mm. Są one przeznaczone do prób niekonwencjonalnych, tak zwanych testów penetracyjnych. Z punktu widzenia technologii tego typu próbki są bardzo łatwe do wykonania. Należy im zapewnić jedynie odpowiednią grubość i gładkość powierzchni.

#### 3.1. Minipróbki o kształtach konwencjonalnych

Próbki o niewielkich wymiarach i kształtach konwencjonalnych opisuje w swej pracy A. Okada [2]. Autor przedstawia między innymi próbki typu TN i TW, których wymiary podano poniżej.

Próbka TN

- Średnica części pomiarowej  $\Phi 1,2$  mm,
- Długość części pomiarowej 5,5 mm,
- Średnica główki  $\Phi 2,3$  mm,
- Całkowita długość próbki 12,5 mm.

Próbka TW

- Średnica części pomiarowej  $\Phi 2,8$  mm,
- Długość części pomiarowej 5,5 mm,
- Średnica główki  $\Phi 4,6$  mm,
- Całkowita długość próbki 12,5 mm.

Te miniaturowe próbki są dopuszczone w Japonii do badań w kilku laboratoriach na mocy wewnętrznych warunków technicznych.

Wymiary strefy pomiarowej minipróbek o kształtach konwencjonalnych i przekrojach kołowych lub prostokątnych prezentowane są również w pracy G.E. Lucasa [3]. W tabeli 1 przedstawiono ich gabaryty.

Tabela 1

Wymiary stref pomiarowych mini próbek wytrzymałościowych o kształtach konwencjonalnych [3]

Typ próbki	Wymiary strefy pomiarowej			
	Długość [mm]	Szerokość [mm]	Grubość [mm]	Średnica [mm]
SS 1 [3]	20,3	1,52	0,76	–
SS 3[3]	9,0	4,52	0,76	–
US RTNS_II WIRE [3]	3,5	–	–	0,25
US RTNS_II SHEET [3]	5,1	1,03	0,245	–
Japan RTNS_ SHEET [3]	5,0	1,2	0,15	–

Najmniejsze opisane w literaturze [3] próbki są wykonywane przez Japan Atomic Energy Research Institute. Próbka tego typu jest wycinana metodą elektroiskrową z dysku o średnicy 3,0 mm stosowanego w transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Wymiary strefy pomiarowej takiej miniaturowej, płaskiej, o prostokątnym przekroju próbki są następujące: 1,50 mm długości i 0,65 mm szerokości.

### 3.2. Minipróbki o kształtach niekonwencjonalne w postaci minikrażków

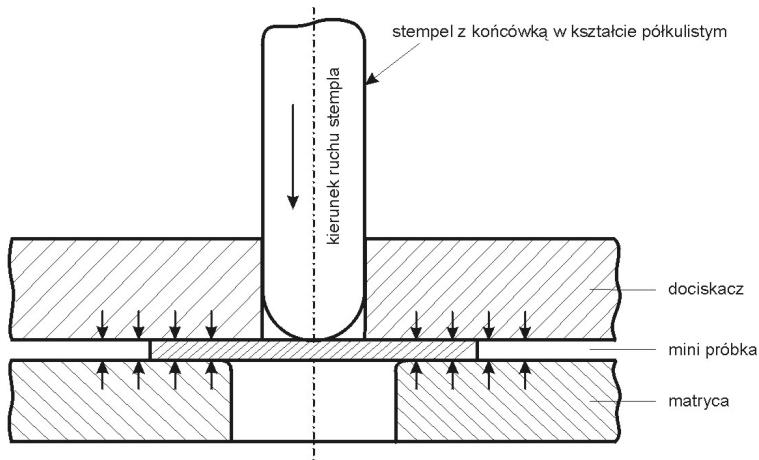
Oprócz minipróbek o kształtach konwencjonalnych coraz większego znaczenia nabiera zastosowanie próbek w postaci okrągłych krażków. W kilku laboratoriach używa się krażków o średnicy 8,0 mm i grubości 0,50 mm. Wielkość ta stanowi pewien kompromis pomiędzy miniaturyzacją a narastającymi kłopotami z wykonaniem coraz mniejszych próbek i przeprowadzeniem na nich badań. Dodatkowo wymiar ten umożliwia pozyskanie szeregu minikrażków ze złamanych próbek udarnościowych o standardowych wymiarach  $10 \times 10 \times 55$  mm, co pozwala na porównanie uzyskanych danych z prób klasycznych i niekonwencjonalnych.

Od kilku lat, zwłaszcza w amerykańskich ośrodkach badawczych, stosuje się krażki o średnicy  $\frac{1}{4}$  cala, czyli o średnicy ok. 6,35 mm. Taki wymiar daje możliwość wycięcia, w większości przypadków, aż czterech minidysków z pozyskanego metodą SSAM kawałka materiału.

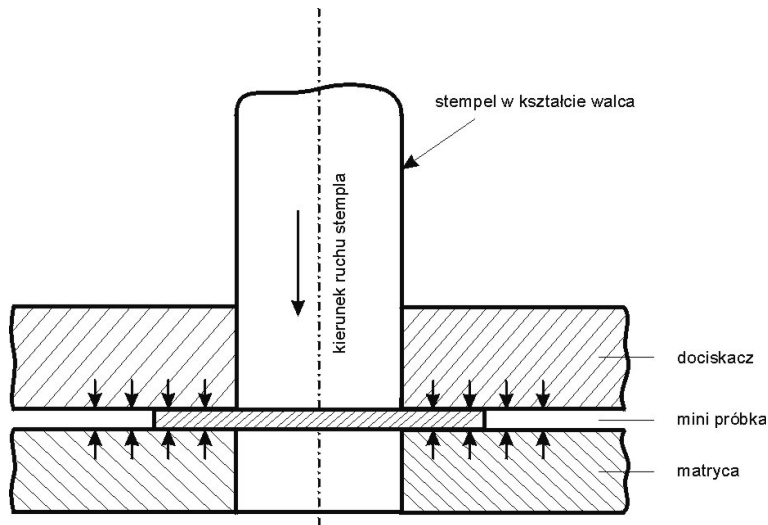
W Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Krakowskiej autor tej pracy zbudował stanowisko i przeprowadza badania za pomocą minikrażków zarówno o średnicy 8,0 milimetrów jak i 6,35 milimetra.

#### 4. Badania metodą *small punch test*

Penetracyjna metoda *small punch test* polega na wciskaniu w środek płaskiej powierzchni mini krążka, podpartego swym obwodem w specjalnie ukształtowanej matrycy z otworem, stempla – wgłębnika z roboczą końcówką o różnych kształtach. Próbka pozostaje ściśnięta pomiędzy matrycą a dociskaczem. Krążek jest deformowany aż do pojawienia się pęknięcia. Analizie poddaje się wyniki próby w postaci funkcyjnej zależności wartości siły, z jaką stempel oddziałuje na minipróbkę, od wartości przemieszczenia tegoż wgłębnika lub przemieszczenia centralnej części odkształcanego krążka.



Rys. 5. Idea próby kulkowej wybrzuszącej



Rys. 6. Idea próby ścinającej

Najwięcej doświadczeń zebrano w dwóch, zasadniczo odmiennych, przypadkach różniących się kształtem stempla roboczego. W pierwszym część robocza stempla ma kształt sferyczny lub jest kulką, w drugim przypadku stempel jest walcem o płaskiej powierzchni czołowej. Badania te nazywa się odpowiednio: próba kulkowa wybrzusząca (*Bulge Punch Test*) lub próba ścinająca (*Shear Punch Test*).

Interpretacja uzyskanych podczas testu krzywych oraz wyliczone wartości pewnych charakterystycznych na nich punktów, z próby wybrzuszącej jak i z próby ścinającej, pozwala na określenie wielu właściwości badanych materiałów. Prace z zastosowaniem obu metod prowadzili między innymi: Okada [2], Parker [4], Contreras [5], Wang [7], Stratford [8], Dobes [12], i wielu innych.

## **5. Charakterystyka stanowiska zbudowanego w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Krakowskiej do przeprowadzania prób techniką *small punch test***

W Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Krakowskiej prowadzone są prace nad zastosowaniem metody *small punch test* do oceny właściwości mechanicznych materiałów. Zbudowane stanowisko badawcze pozwala na przeprowadzanie prób *small punch*; kulkowej wybrzuszącej lub próby ścinającej, w szerokim zakresie temperatur. Autor prowadzi badania tą metodą w zakresie temperatur od temperatury ciekłego azotu  $-196^{\circ}\text{C}$  do temperatury  $+600^{\circ}\text{C}$ . W czasie próby, trwającej około dwóch minut, rejestruje się trzy główne parametry:

- zmianę obciążenia stempla w czasie,
- zmianę przemieszczenia centralnej części minikrażka w czasie,
- temperaturę.

Na podstawie tych danych można sporządzić charakterystyczne krzywe z próby wybrzuszącej lub ścinającej, odzwierciedlające przebieg zależności obciążenie stempla – przemieszczenie centralnej części mini krażka. Interpretacja wykresów pozwala ocenić zachowanie materiałów w czasie prób oraz określić w sposób porównawczy wybrane właściwości badanych stali.

Z próby *small punch test* można wyznaczyć kilka parametrów, do których należą:

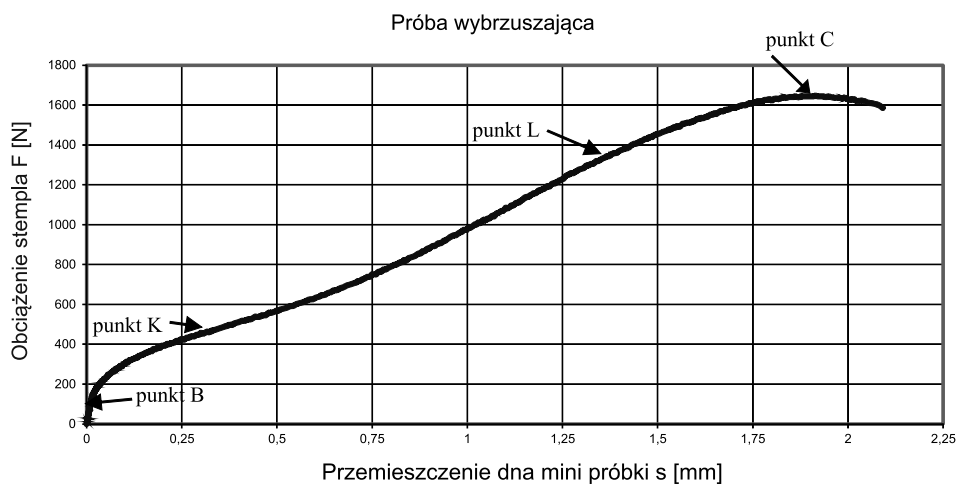
- maksymalna siła rejestrowana w czasie badania,
- wartość przemieszczenia centralnej części mini krażka odpowiadającą sile maksymalnej,
- energia potrzebna do deformacji mini dysku liczona do wartości siły maksymalnej.

Oprogramowanie umożliwia jednocześnie rejestrowanie i śledzenie na monitorze przebiegu próby. Na ekranie w czasie rzeczywistym kreślona jest krzywa obciążenie – przemieszczenie.

## **6. Krzywe obciążenie stempla – przemieszczenie centralnej części mini krażka z próby *small punch test***

Krzywe z próby wybrzuszącej jak i ścinającej różnią się między sobą. Na obu można wyróżnić kilka charakterystycznych odcinków i punktów. Prezentowane poniżej wyniki odpowiadają stali niskostopowej o znaku 15Mo3.

Dla próby wybrzuszącej, rys. 7, w pierwszym stadium odkształcenia się próbki rejestrowana jest proporcjonalna zależność siły od przemieszczenia, co odzwierciedla a na krzywej krótki odcinek OB nachylony do osi przemieszczeń. Z pewnym przybliżeniem przyjmuje się, że odpowiada on fazie odkształceń sprężystych w materiale próbki. W punkcie B, krzywa odchyła się od prostoliniowego przebiegu. Powyżej punktu B szybkość narastania siły zmniejsza się, by po przekroczeniu punktu przegięcia K narastać parabolicznie w formie łuku KL. W pobliżu punktu C opisana zależność narasta coraz wolniej wskutek słabszego wzrostu wartości obciążenia. Jednak w dalszym ciągu siła jest coraz większa. Moment osiągnięcia siły maksymalnej w punkcie C, bezpośrednio poprzedza końcową fazę zniszczenia próbki.

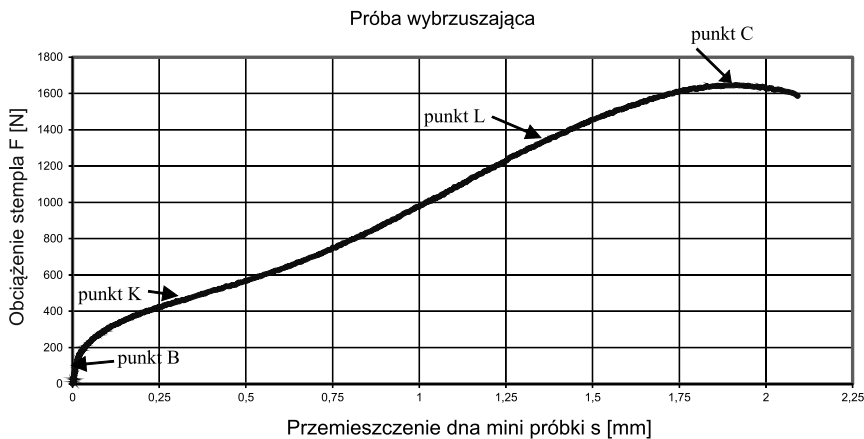


Rys. 7. Charakterystyczny wykres zależności obciążenie – przemieszczenie dla próby kulkowej wybrzuszącej (metoda SPT)

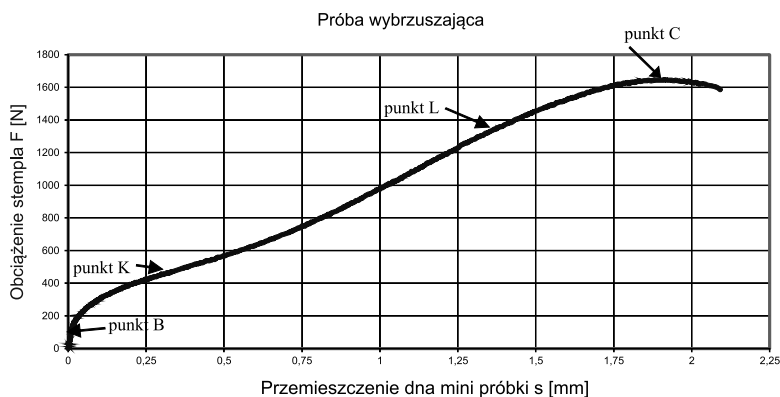
W przypadku natomiast próby ścinającej, (rys. 8) początkowa część krzywej pomiędzy początkiem układu współrzędnych a punktem B odzwierciedla również proporcjonalność pomiędzy obciążeniem i przemieszczeniem z tym tylko, że odcinek ten jest znacznie dłuższy niż w próbie wybrzuszącej. Punkt B przypada dla wyższych wartości siły. Następnie opisana zależność traci proporcjonalność, siła narasta choć nieco wolniej i próbka ulega dekohezji przy maksymalnej wartości siły w punkcie C.

Maksymalna wartość siły w czasie próby ścinającej jest znacznie wyższa niż dla próby wybrzuszącej, co jest związane z innym niż w poprzedniej próbie mechanizmem przebiecia mini krążka.

Z charakteru obu prób wynika, że wartość przemieszczenia stempla, odpowiadająca sile maksymalnej zarejestrowana w próbie ścinającej, jest mniejsza niż w próbie wybrzuszącej i w przybliżeniu odpowiada grubości próbki. Na rys. 9 dla porównania zamieszczono użyte skane krzywe z obu prób.



Rys. 8. Charakterystyczny wykres zależności obciążenie – przemieszczenie dla próby ścinającej (metoda SPT)



Rys. 9. Porównanie uzyskanych krzywych z próby wybrzuszącej i ścinającej (metoda SPT)

## 7. Podsumowanie

Należy zauważyć, iż próba *small punch test* jest nie tylko mało inwazyjna lecz również nisko energochłonnym badaniem, zarówno podczas pobierania materiału jak i w czasie przeprowadzania testu. Z tych powodów może być traktowana jako przyjazna dla środowiska. Po przeprowadzeniu szeregu prób zarówno metodą wybrzuszącą jak i ścinającą bardziej obiecująca w dalszej perspektywie wydaje się być próba kulkowa wybrzusząca. Lepiej charakteryzuje ona przebieg odkształcenia plastycznego materiału podczas operacji technologicznych i prób konwencjonalnych oraz moment pojawienia się pęknięcia. Ponadto obserwuje się pewne korelacje pomiędzy charakterystycznymi punktami na tej krzywej i parametrami uzyskiwanymi ze statycznej próby rozciągania.



Metodą *small punch test* z całą pewnością nadaje się do porównywania wybranych właściwości mechanicznych dwóch lub więcej materiałów. Pozwala ona na uszeregowanie badanych stali na przykład według ich wzrastających własności wytrzymałościowych lub innych parametrów. Dodatkowo jeżeli próby penetracyjne SPT prowadzone są w szerokim zakresie temperatur, umożliwiają wyznaczenie tak zwanych krzywych nagłej utraty ciągliwości materiałów, czyli zależności energii potrzebnej do przebicia minikrażka przy różnych temperaturach badania [14]. Na podstawie przeprowadzonych wielu prób można stwierdzić, że istnieje korelacja pomiędzy krzywymi nagłej utraty ciągliwości z próby SPT a klasycznymi krzywymi przejścia plastyczno-kruchego otrzymywanymi z próby udarności. Ze względu na wielkość krażków oraz dynamikę próby przejście od pękania plastycznego mini krażków do kruchego przesunięte jest bardziej ku niższym temperaturom niż obserwuje się to dla metod klasycznych, takich jak próba Charpy. Metoda SPT pozwala również, w pewnym zakresie, oszacowywać podatności materiałów metalowych do odkształceń plastycznych i umacniania się.

Ujemną stroną metody jest, jak dotychczas, brak bezpośredniego sposobu przeliczania wyników z próby SPT na parametry z prób konwencjonalnych. Wnioskowanie o parametrach prób konwencjonalnych na podstawie wyników prób SPT można przeprowadzać na podstawie przygotowanej wcześniej dla poszczególnych gatunków bazy danych. Aby je sporządzić należy przeprowadzić badania szeregu stali z danego gatunku za pomocą prób konwencjonalnych i próby SPT.

## Literatura

- [1] Mercaldi D.W., *Surface sampling Device*, US Patent 4,845,896, Failure Analysis Associates, Inc., Menlo Park, California 1989.
- [2] Okada A., Yoshile T., Kojima S., Abe K., Kiritani M., *Correlation Among Variety of Miniaturised Mechanical Tests and Their Application to D-T Neutron Irradiated Metals*, Journal of Nuclear Materials 133 and 134, 1985, 321-325.
- [3] Lucas G.E., *Review of small Specimen Test Technique for Irradiation Testing*, Metallurgical Transaction, vol. 21a, May 1990, 1105-1119.
- [4] Parker J.D., Norris S.D., *Deformation process During Disc Bend Loading*, Materials Science and Technology, 12, 1996, 163.
- [5] Contreras M.A., Rodriguez C., Belzunce F.J., Betegon C., *Use of the small punch test to determine the ductile-to-brittle transition temperature of structural steels* Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, Blackwell Publishing, 31, 2008.
- [6] Cárdenas E., Belzunce F.J., Rodríguez C., Peñuelas I., Betegón C., *Application of the small punch test to determine the fracture toughness of metallic materials*, Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, Vol. 35, Issue 5, May 2012, 441-450.
- [7] Wang Y.Q., Liu X.Y., Hu Z.W., Shi Y.J., *Experimental study on mechanical properties and fracture toughness of structural thick plate and its butt weld along thickness and at low temperatures*, Fatigue & Fracture of Engineering Materials and Structures, vol. 36, Wiley Online Library, December 2013.
- [8] Stratford G.C., Persio F.D.I., Kłaput J., *Miniaturised creep testing using the small punch test technique*, Materials 2005, Turin Italy 2005.

- [9] Kłaput J., *Oszacowanie wybranych właściwości mechanicznych materiałów przy pomocy próby small punch test*, 9 Międzynarodowa Konferencja “Achievements in Mechanical and Materials Engineering 2000”, Gdańsk 2000.
- [10] Guan K., Hua L., Wang Q., Zou X., Song M., *Assessment of toughness in long term service CrMo low alloy steel by fracture toughness and small punch test*, Nuclear Engineering and Design, Vol. 241, Issue 5, May 2011, 1407-1413.
- [11] Klevtsov I., Dedov A., Molodtsov A., *Using of small punch test for determination of tensile properties for power plant steels*, 6th International DAAAM Baltic Conference Industrial Engineering, Tallinn, Estonia 24–26, April 2008.
- [12] Dobes F., Ule B., Kłaput J., Kozłowski R., Bicego V. i in., *Miniaturized Disk-Bend Creep Test of Heat-Resistant Steels at Elevated Temperatures*, Engineering Mechanics Vol. 5, Czech Republic, 1998.
- [13] Xu Y., Zhao Z., *A Modified Miniature Disc Test for Determining Material Mechanical Properties*, Journal of Testing and Evaluation, vol. 23, no.4, July 1995, 300-306.
- [14] Matocha K., Filip M., Stejskalova S., *Determination of Critical Temperature of Brittleness  $T_{k0}$  by Small Punch Tests*, Comat 2012 Recent Trends in Structural Materials, Plzen, Czech Republic 2012.



**Wydział Mechaniczny**  
**Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki**  
al. Jana Pawła II 37  
31-864 Kraków  
tel.: (+48 12) 628 36 01  
fax: (+48 12) 628 38 11  
  
e-mail: [m-0@mech.pk.edu.pl](mailto:m-0@mech.pk.edu.pl)  
  
<http://www.mech.pk.edu.pl>

ISBN 978-83-7242-781-6

Publikacja bezpłatna

Publikacja współfinansowana przez Unię Europejską  
w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego