

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246524 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438715**

(22) Data zgłoszenia: **2021.08.10**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.02.13 BUP 07/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.02.10 WUP 06/2025**

(51) MKP:

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

C23C 26/00 (2006.01)

B24C 1/10 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA
IM. JAROSŁAWA DĄBROWSKIEGO,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**ZYGMUNT MIERCZYK, Warszawa, PL
ZDZISŁAW BOGDANOWICZ, Warszawa, PL
BARBARA NASIŁOWSKA, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Rafał Parczewski, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób grafenowania hybrydowego z wykorzystaniem zabiegu kulowania

PL 246524 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób grafenowania hybrydowego z wykorzystaniem zabiegu kulowania. Grafenowanie hybrydowe łączy w sobie aktywację powierzchni, osadzenia grafenu i jego pochodnych, suszenie próżniowe oraz zabieg dynamicznej obróbki w postaci kulowania powierzchni.

Wynalazek należy do dziedziny techniki inżynierii materiałowej.

Przedmiotowy wynalazek rozwiązuje problem techniczny wydłużenia żywotności, w tym zwiększenia przerw pomiędzy przestojami elementów konstrukcyjnych części maszyn. Poprawa właściwości użytkowych elementów konstrukcyjnych, w tym wydłużenie czasu eksploatacji maszyn, jest szczególnie ważne nie tylko w znaczeniu gospodarczym, ale również w kontekście zdrowia ludzi i bezpieczeństwa środowiska naturalnego.

Uzyskane dobro intelektualne w postaci umocnienia warstwy wierzchniej w procesie grafenowania hybrydowego można przeprowadzać na powierzchniach stali posiadających zróżnicowane rozmiary, chropowatość i rozwinięcie.

Zabieg kulowania (shot peening) czy piaskowania powierzchni jest znanym stanem techniki, jednak połączenie osadzenia grafenu i jego pochodnych na powierzchni a następnie wykonanie umocnienia nie było dotąd ujawnione ani stosowane. Wprawdzie już w drugiej połowie XIX wieku wynaleziono piaskowanie jako sposób obróbki powierzchni, do którego użyto dmuchawy służącej do wyrzucania pod dużym ciśnieniem strumienia piasku kwarcowego na obrabiany przedmiot.

Dążenie do oczyszczenia powierzchni ale również zwiększenia czasu eksploatacji i niezawodności samochodów poprzez kulowanie powierzchni opisano w publikacji J. Champaigne, „History of shot peening specifications”, *The Shot Peener Magazine*, 20, 2006, 2, 12–38, w której przywołano również pracę J.O. Almena pt. „Shot Blasting To Increase Fatigue Resistance”.

Znanym rozwiązaniem jest patent PL204718 dotyczący sposobu dynamicznej, powierzchniowej obróbki plastycznej przedmiotów i urządzenie do dynamicznej, powierzchniowej obróbki plastycznej przedmiotów. W patencie tym do komory obróbczej wprowadzono proszki pierwiastków uszlachetniających obrabianą powierzchnię. Badania przedstawione w opisie patentowym jednoznacznie wskazują korzyści z takiej obróbki powierzchni ceramiki, zwłaszcza w odniesieniu do naprężeń własnych.

W publikacjach B. Nasiłowska, M. Wojucki, Z. Bogdanowicz, „Shot peening effect on 904 L welds corrosion resistance”, *J. Constr. Steel Res.* 115, 2015, 276–282, B. Nasiłowska, Z. Bogdanowicz, „Crack velocity of 904L steel and welded joints”, *ITELMS*, 2018 203–211, D. Odhiambo, H. Soyama, „Cavitation shotless peening for improvement of fatigue strength of carbonized steel”, *Int. J. Fatigue*, 2003, 25, 1217–1222, oraz H. Soyama, „Comparison between shot peening, cavitation peening, and laser peening by observation of crack initiation and crack growth in stainless steel”, *Metals*, 2020, 10, 1–17, przedstawiono modyfikację warstwy wierzchniej elementów maszyn, która ma wpływ na poprawę właściwości strukturalnych i mechanicznych a także na trwałość zmęczeniową. Ważnym czynnikiem powstania inicjacji oraz rozwoju pęknięć zmęczeniowych są karby strukturalne i geometryczne, które powodują lokalne spiętrzenie naprężeń sprzyjając osłabieniu konstrukcji. Aby przydłużyć czas pracy elementów maszyn wskazane jest wzmocnienie warstwy wierzchniej, poprzez wykonanie odpowiedniej obróbki wprowadzającej korzystny stan naprężeń ściskających w warstwie wierzchniej. Takie umocnienie może być wykonane poprzez kulowanie powierzchni.

W publikacjach H. Soyama, „Comparison between shot peening, cavitation peening, and laser peening by observation of crack initiation and crack growth in stainless steel”, *Metals*, 2020, 10, 1–17, O. Takakuwa, H. Soyama, „Suppression of hydrogen assisted fatigue crack growth in austenitic stainless steel by cavitation peening”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 6, 2012, 5268–5276, O. Takakuwa, M. Nakai, K. Narita, M. Niinomi, K. Hasegawa, H. Soyama, „Enhancing the durability of spinal implant fixture applications made of Ti-6Al-4V ELI by means of cavitation peening”, *International Journal of Fatigue*, 1, 92, 2012, 360–367, A. Nakonieczny, G. Monka, „Contact fatigue strength of 41CrAlMo7 grade steel under nitriding and shot-peening treatment”, *Materials Science*, 2013, 48, 6, 715–721, oraz A. Nakonieczny, „Effect Of Shot Peening On Fatigue Life Of Machine Elements. 1st International Conference on Shot Peening. 2004, Paris, Fr, Code 1564, wskazano na badania naukowe dotyczące wpływu kulowania na właściwości strukturalne, mechaniczne oraz zmęczeniowe. W tychże pracach wykazano, że zgmiot warstwy wierzchniej powstały w wyniku kulowania powierzchni prowadzi do powstania naprężeń ściskających w warstwach podpowierzchniowych, co wpływa na rozwój inicjacji pęknięcia. W próbkach nieumocnionych powierzchniowo inicjacja pęknięcia występowała w dnie karbów strukturalnych lub geometrycznych, natomiast wprowadzenie stanu naprężeń ściskających powodowało

przesunięcie inicjacji w tzw. punkt Bielajewa, w wyniku czego próbki poddane umocnieniu powierzchni cechowały się dłuższą żywotnością.

Ogólne warunki kulowania zostały opisane w normie branżowej BN80/1062-01 „Obróbka plastyczna metali – Kulowanie – Wytyczne obróbki” oraz w dokumencie patentowym US9289880B2, gdzie przedstawiono sposób dobrania parametrów i warunków zabiegu kulowania powierzchni w tym konstrukcji urządzenia do obróbki strumieniowej kulowania, użytego medium oraz czasu niezbędnego do uzyskania pokrycia 100%.

Niewątpliwym wyzwaniem technologicznym jest połączenie umocnienia w trakcie zabiegu kulowania powierzchni z wprowadzeniem w warstwę wierzchnią materiału posiadającego inne właściwości niż materiał rodzimy.

Połączenie grafenu i jego pochodnych z metalem może znacząco poprawić właściwości mechaniczne. Mimo, że badania nad grafenem i jego pochodnymi są bardzo rozwinięte, wpływ ten nie został do tej pory ujawniony i zbadany ze względu na trudność w uzyskaniu jednolitej dyspersji. Skłonność do nierównomiernego rozkładu i aglomeracji płatków grafenu jest szczególnie problematyczna w elementach posiadających zróżnicowany kształt i rozmiar.

Celem przedstawionych badań, w wyniku których powstał wynalazek, było zbadanie wpływu właściwości mechanicznych i zmęczeniowych na element konstrukcyjny poddany grafenowaniu hybrydowemu, łączącemu w sobie aktywację powierzchni, osadzenie tlenku grafenu, suszenie próżniowe i kulowanie powierzchni.

Wpływ osadzenia tlenku grafenu na właściwości mechaniczne i zmęczeniowe nie został do tej pory ujawniony i przebadany, co potwierdza znikoma ilość artykułów naukowych oraz patentów poświęconych temu zagadnieniu.

Istota grafenowania hybrydowego z wykorzystaniem zabiegu kulowania charakteryzuje się tym, że na wstępie przeprowadza się oczyszczenie i aktywację powierzchni próbki stali poprzez traktowanie plazmą z mocą w zakresie 70–150 W przez czas do 60 minut, następnie próbkę zanurza się w zdyspergowanej zawieszynie wodnej tlenku grafenu o stężeniu od 3 do 15 g/l przez czas od 1 do 60 minut, po czym próbkę umieszcza się w suszarce próżniowej w temperaturze 20–50°C na czas od 10 minut do 48h a następnie prowadzi się zabieg kulowania.

Korzystnie, operację zanurzenia próbki w zawieszynie tlenku grafenu powtarza się wielokrotnie.

Korzystnie, bezpośrednio po operacji zanurzenia próbki w zawieszynie tlenku grafenu a przed suszeniem w suszarce próżniowej próbkę poddaje się działaniu siły odśrodkowej.

Korzystnie, poddanie próbki działaniu siły odśrodkowej jest realizowane w wirówce przy następujących parametrach: 1000 obrotów/min przez 5 minut w temperaturze 40°C.

Wynalazek został przedstawiony w przykładach realizacji i na rysunku, na którym Fig. 1 ilustruje schemat oczyszczenia i aktywacji powierzchni (a), osadzania tlenku grafenu (b) i kulowania powierzchni (c), Fig. 2 ilustruje osadzenie tlenku grafenu na śrubach wg przykładu I, gdzie po oczyszczeniu plazmowym wykonano zanurzenie w zawieszynie GO a), poddano oddziaływaniu siły odśrodkowej (b), wyjęto próbki c), powtórzono operację wirowania (d), zaś Fig. 3 przedstawia porównanie wyników trwałości zmęczeniowej próbek w stanie dostawy, kulowanych, z osadzoną warstwą tlenku grafenu i podanych grafenowaniu hybrydowemu.

Przykład I

W niniejszym przykładzie przeprowadzono grafenowanie hybrydowe dla śrub w stanie dostawy. Badania wykonano na śrubach M6x10 z łbem sześciokątnym, wykonanych ze stali nierdzewnej A2 (wg oznaczeń: EN 1.4301, PN 0H18N9, AISI 304, X5CrNi18-10, GOST 08Ch18N10, SS 2332, CSN 17240), której skład chemiczny wyrażony w % wynosił: 8,0–10,5 Ni, 17,5–19,5 Cr, < 2,0 Mn, < 0,07 C, < 1,0 Si, < 0,045 P, < 0,015 S, < 0,11 N, reszta Fe.

Proces składał się z oczyszczenia i aktywacji powierzchni, osadzania tlenku grafenu, suszenia próżniowego a następnie kulowania powierzchni. Pierwszą operacją było zoptymalizowane oczyszczenie i aktywowanie powierzchni poprzez oddziaływanie plazmą (100 W, 30 minut). Bezpośrednio po aktywacji powierzchni próbki zostały zanurzone na 30 minut w zdyspergowanej zawieszynie wodnej tlenku grafenu o stężeniu 10 g/l, znajdującej się w falkonach (fig. 2). Następnie zostały umieszczone w rotorze wirówki i poddane oddziaływaniu siły odśrodkowej (1000 obrotów/min przez 5 minut w temp 40°C), po czym zostały wyjęte, umieszczone w czystych falkonach bez zawiesiny i poddane powtórnemu wirowaniu w tych samych parametrach. W celu odseparowania nadmiaru zawiesiny czynność ta była wykonywana dwukrotnie. W kolejnej operacji próbki zostały umieszczone w suszarce próżniowej na 24 h w temp. 50°C, po czym wykonano kulowanie powierzchni z osadzoną warstwą tlenku grafenu. W trakcie

zabiegu kulowania próbka była obracana a śrut padał prostopadle do próbki, przy czym parametry kulowania były następujące: śrut stalowy nierdzewny o średnicy 0,2 i 0,3 mm, ciśnienie powietrza $p = 5$ barów, czas ekspozycji 15 minut. Pokrycie powierzchni kulowanej wynosiło 100%.

Badania strukturalne powierzchni wykonane przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego oraz promieniowania rentgenowskiego wykazały, że tlenek grafenu był obecny na powierzchni śrub po osadzeniu oraz po wykonaniu całego grafenowania hybrydowego.

W celu potwierdzenia skuteczności wynalazku wykonano badania porównawcze właściwości strukturalnych, mechanicznych i zmęczeniowych. Analizowano próbki w stanie dostawy, kulowane, z osadzoną warstwą tlenku grafenu oraz poddane grafenowaniu hybrydowemu.

Badania warstwy wierzchniej wykazały, że mikrotwardość spada pod wpływem osadzania tlenku grafenu o ok. 15–20%. Jest to spowodowane aktywacją powierzchni w wyniku oddziaływania plazmy. Proces ten jest niezbędny ponieważ umożliwia adhezyjne wbudowanie się cząsteczek tlenku grafenu w warstwę wierzchnią, w wyniku czego warstwa osadzonego tlenku grafenu jest trwała. Aby nie tylko przywrócić początkową mikrotwardość materiału wyjściowego powierzchni śrub po osadzeniu tlenku grafenu, ale jednocześnie podnieść jej wartość została wykonana obróbka kulowania powierzchni.

Zaobserwowano wzrost mikrotwardości dla próbek kulowanych z osadzoną warstwą GO w stosunku do próbek kulowanych nie poddanych osadzeniu tlenku grafenu w badanej warstwie wierzchniej. Wyrównanie mikrotwardości dla wszystkich próbek wystąpiło dopiero na głębokości ok. 2 mm warstwy podpowierzchniowej.

Badania trwałości zmęczeniowej korelowały z badaniami mikrotwardości. Osadzenie tlenku grafenu na powierzchni śrub w stanie dostawy spowodowało zmniejszenie trwałości zmęczeniowej o $12 \div 20\%$ w stosunku do materiału wyjściowego. Największą trwałością zmęczeniową cechowały się próbki po grafenowaniu hybrydowym. Zastosowanie łączonej obróbki aktywacji powierzchni, osadzenia tlenku grafenu, suszenia próżniowego i kulowania spowodowało zwiększenie trwałości zmęczeniowej, w zależności od amplitudy naprężeń, o 23–200%.

Przykład II

Grafenowanie hybrydowe przeprowadzono metodą jak w przykładzie I, przy czym do osadzenia zastosowano stal nierdzewną 1.4541 w postaci próbek płaskich o grubości 5 mm i długości 200 mm. Proces składał się z aktywacji powierzchni, osadzania tlenku grafenu, suszenia próżniowego a następnie kulowania powierzchni. Pierwszą operacją było zoptymalizowane oczyszczenie i aktywowanie powierzchni poprzez oddziaływanie plazmą (100 W, 30 minut). Próbki bezpośrednio po wyjęciu z komory zostały zanurzone w zdyspergowanej zawieszynie o stężeniu 10 g/l tlenku grafenu. Nadmiar zawieszyny został odseparowany mechanicznie. W trakcie operacji suszenia próbki zostały umieszczone w suszarce próżniowej na 100 h w temp. 50°C, po czym wykonano kulowanie powierzchni.

Badania stali 1.4541 po grafenowaniu hybrydowym potwierdziły wzrost trwałości zmęczeniowej. Wykazano również, że w trakcie statycznej próby rozciągania w próbkach z osadzoną warstwą grafenu i jego pochodnych wzrasta temperatura w obrębie przewężenia.

Przykład III

Grafenowanie hybrydowe przeprowadzono metodą jak w przykładzie II, przy czym do osadzenia zastosowano stal nierdzewną 1.4541 w postaci próbek płaskich o grubości 10 mm i długości 220 mm. Proces składał się z aktywacji powierzchni, osadzania tlenku grafenu, suszenia próżniowego a następnie kulowania powierzchni. Próbki bezpośrednio po wyjęciu z komory próbki zostały zanurzone w zawieszynie o stężeniu 3 g/l tlenku grafenu. Nadmiar zawieszyny został odseparowany mechanicznie poprzez odsączenie. W trakcie operacji suszenia próbki zostały umieszczone w suszarce próżniowej na 100 h w temp. 20°C.

Wykonane badania strukturalne przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego potwierdziły obecność tlenku grafenu.

Przykład IV

Grafenowanie hybrydowe otrzymano metodą jak w przykładzie I, przy czym do osadzenia zastosowano próbki płaskie ze stali niskostopowej St3S o wymiarach 20x20x1 mm. Proces składał się z osadzania tlenku grafenu przy użyciu płyty obrotowej a następnie kulowania powierzchni. Pierwszą operacją było zoptymalizowane oczyszczenie i aktywowanie powierzchni poprzez oddziaływanie plazmą (100 W, 30 minut). Próbki bezpośrednio po wyjęciu z komory plazmy zostały próżniowo osadzone na płycie obrotowej, następnie przy użyciu pipety została nałożona zawieszyna grafenowa o stężeniu 10 g/l

tlenku grafenu. Nadmiar zawiesiny został odseparowany przy użyciu siły odśrodkowej. W trakcie operacji suszenia próbki zostały umieszczone w suszarce próżniowej w na 100 h w temp. 50°C.

Wykonane badania strukturalne przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego i spektroskopii Ramana potwierdziły obecność tlenku grafenu. Dodatkowo przeprowadzono również badania korozyjne, które wykazały poprawę właściwości użytkowych próbek po grafenowaniu hybrydowym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób grafenowania hybrydowego z wykorzystaniem zabiegu kulowania, **znamienny tym**, że na wstępie przeprowadza się oczyszczenie i aktywację powierzchni próbki stali poprzez traktowanie plazmą z mocą w zakresie 70–150 W przez czas do 60 minut, następnie próbkę zanurza się w zdyspergowanej zawieszynie wodnej tlenku grafenu o stężeniu od 3 do 15 g/l przez czas od 1 do 60 minut, po czym próbkę umieszcza się w suszarce próżniowej w temperaturze 20–50°C na czas od 10 minut do 48 h a następnie prowadzi się zabieg kulowania.
2. Sposób grafenowania hybrydowego z wykorzystaniem zabiegu kulowania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że operację zanurzenia próbki w zawieszynie tlenku grafenu powtarza się wielokrotnie.
3. Sposób grafenowania hybrydowego z wykorzystaniem zabiegu kulowania według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że bezpośrednio po operacji zanurzenie próbki w zawieszynie tlenku grafenu a przed suszeniem w suszarce próżniowej próbkę poddaje się działaniu siły odśrodkowej.
4. Sposób grafenowania hybrydowego z wykorzystaniem zabiegu kulowania według zastrz. 3, **znamienny tym**, że poddanie próbki działaniu siły odśrodkowej jest realizowane w wirówce przy następujących parametrach: 1000 obrotów/min przez 5 minut w temperaturze 40°C.

Rysunki

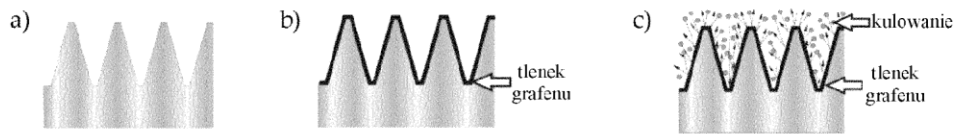


Fig. 1

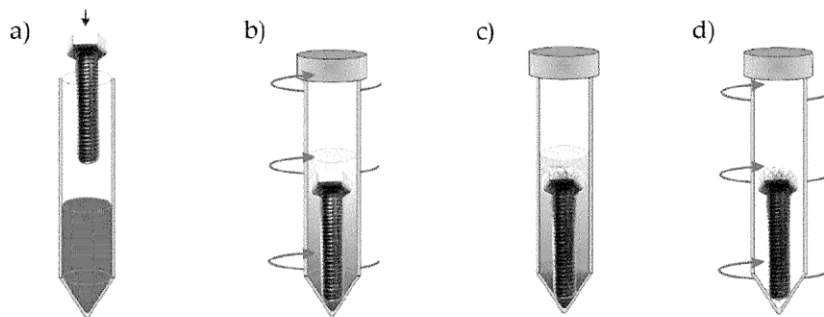


Fig. 2

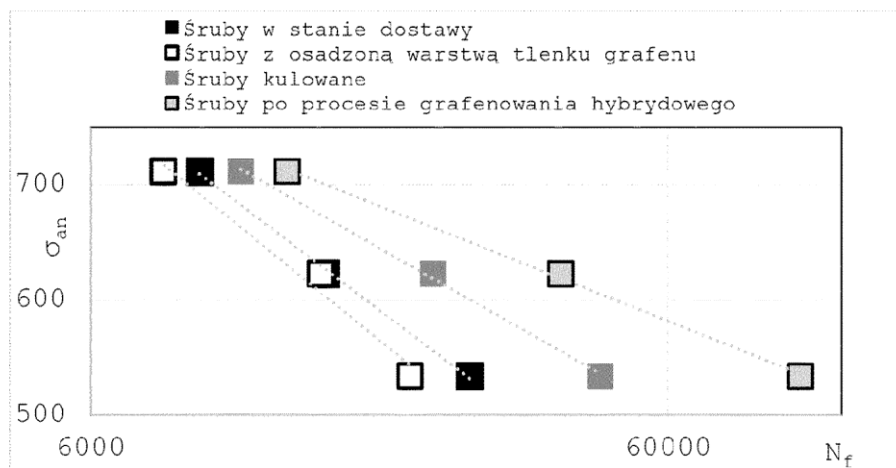


Fig. 3