

Sposób umocnienia powierzchni stali z zastosowaniem grafenowania hybrydowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób umocnienia powierzchni stali z zastosowaniem grafenowania hybrydowego. Grafenowanie 5 hybrydowe łączy w sobie procesy aktywacji powierzchni, osadzenia grafenu i jego pochodnych, próżniowego suszenia a także procesu dynamicznej obróbki w postaci kulowania powierzchni.

Wynalazek należy do dziedziny techniki inżynierii materiałowej.

10 Wynalazek, obejmujący *Sposób umocnienia powierzchni stali z zastosowaniem grafenowania hybrydowego* rozwiązuje problem techniczny wydłużenia żywotności, w tym zwiększenia przerw pomiędzy przestojami elementów konstrukcyjnych części maszyn. Poprawa właściwości użytkowych elementów konstrukcyjnych w tym 15 wydłużenie czasu eksploatacji maszyn jest szczególnie ważne nie tylko w znaczeniu gospodarczym, ale również w kontekście zdrowia ludzi i bezpieczeństwa środowiska naturalnego.

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

Proces kulowania (shot peening) czy piaskowania powierzchni jest znanym stanem techniki, jednak połączenie osadzenia grafenu i jego pochodnych na powierzchni a następnie wykonanie

umocnienia, nie zostało do tej pory odkryte i zbadane. Już w drugiej połowie XIX wieku, amerykański wynalazca Benjamin Chew Tilghman otrzymał patent U.S. Patent No. 104,408 na *Piaskowanie* jako sposób obróbki powierzchni. Do procesu użył dmuchawę słu-
5 służącą 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 [Champaign J.: History of shot
10 peening specifications. The Shot Peener Magazine. 20, 2006, 2, 12-38], w której przywołano pracę J.O. Almena nt. *Shot Blasting To Increase Fatigue Resistance* pracującego w Laboratoriach Badawczych, General Motors.

Znanym rozwiązaniem jest patent PL 204718 dot. *Sposobu*
15 *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 wskazują jednoznacznie
20 korzyści z obróbki powierzchni ceramiki na poprawę naprężeń własnych.

W publikacjach [Nasiłowska B., Wojucki M., Bogdanowicz, Z. Shot peening effect on 904 L welds corrosion resistance, J. Constr. Steel Res. 115, 2015, 276-282; Nasiłowska B.,
25 Bogdanowicz Z.: Crack velocity of 904L steel and welded joints. ITELMS, 2018 203-211; Odhiambo D., Soyama H.: Cavitation shotless peening for improvement of fatigue strength of carbonized steel, Int. J. Fatigue. 2003, 25, 1217-1222; Soyama H.: Comparison between shot peening, cavitation peening, and
30 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.

10 Soyama [Soyama H. 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], Takakuwa [Takakuwa O., Soyama H.: Suppression of hydrogen-assisted fatigue crack growth in austenitic stainless steel by cavitation peening, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 6, 2012, 5268-5276; Takakuwa O., Nakai M., Narita K., Niinomi M., Hasegawa K., Soyama H.: Enhancing the durability of spinal implant fixture applications made of Ti-6Al-4V ELI by means of cavitation peening, *International Journal of Fatigue*, 20 1, 92, 2012, 360-367] i Nakonieczny [Nakonieczny A., Monka G., Contact fatigue strength of 41CrAlMo7 grade steel under nitriding and shot-peening treatment, *Materials Science*, 2013, 48, 6, 715-721; Nakonieczny A. Effect Of Shot Peening On Fatigue Life Of Machine Elements. 1st International Conference on Shot Peening. 2004, Paris, Fr, Code 1564] poświęcili liczne publikacje naukowe dotyczące wpływu procesu kulowania na właściwości strukturalne, mechaniczne oraz zmęczeniowe. Wykazali, że zgniot warstwy wierzchniej powstały w wyniku kulowania powierzchni prowadzi do powstania naprężeń 25 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 30

ściskających powodowało przesunięcie inicjacji w tzw. pkt Bielajewa, w wyniku czego próbki poddane umocnieniu powierzchni cechowały się dłużą żywotnością.

Ogólne warunki kulowania zostały opisane w normie branżowej
5 BN80/1062-01 *Obróbka plastyczna metali - Kulowanie - Wytyczne obróbki*, której autorem jest A. Nakonieczny, oraz w opisie patentowym 9289880 *Method for setting shot-peening process conditio*, gdzie przedstawiono sposób dobrania parametrów i warunków procesu kulowania powierzchni w tym konstrukcji
10 urządzenia do obróbki strumieniowej kulkowania, użytego medium oraz czasu niezbędnego do uzyskania pokrycia 100%.

Niewątpliwym wyzwaniem technologicznym jest połączenie procesu umocnienia w trakcie kulowania powierzchni z wprowadzeniem w warstwę wierzchnią materiału posiadającego inne
15 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 odkryty i zbadany ze względu na trudność w uzyskaniu
20 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
25 zmęczeniowych na element konstrukcyjny poddany grafenowaniu hybrydowemu czyli procesie łączącym w sobie: aktywację powierzchni, osadzenie tlenkiem grafenu, suszenie próżniowe i kulowanie powierzchni.

Wpływ osadzenia tlenku grafenu na właściwości mechaniczne i
30 zmęczeniowe nie został do tej pory odkryty oraz przebadany co

potwierdza znikoma ilość artykułów naukowych o oraz patentów poświęconych temu zagadnieniu.

Istotą wynalazku jest grafenowanie hybrydowe poddawane procesowi kulowania gdzie, przed procesem kulowania w pierwszej
5 kolejności dokonuje się oczyszczenia i aktywacji powierzchni próbki stali, korzystnie poprzez traktowanie plazmą w przedziale 70-150 W przez czas do jednej godziny, następnie próbkę umieszcza się w zawieszynie tlenku grafenu przez czas od 1 do 60 minut w dyspergowanej zawieszynie wodnej tlenku grafenu o stężeniu od 3
10 do 15 g/l, następnie próbkę umieszcza się w suszarce próżniowej w temp. 20-50°C na czas od 10 min do 48h.

Korzystnie, gdy etap zanurzenia próbki w zawieszynie tlenku grafenu będzie powtarzany wielokrotnie.

Wynalazek został przedstawiony na rysunkach:

15 Fig. 1. Schemat procesu oczyszczenia i aktywacji powierzchni (a), osadzania tlenku grafenu (b), kulowania powierzchni (c).

Fig. 2. Osadzenie tlenku grafenu na śrubach wg Przykładu I; po oczyszczeniu plazmowym wykonano zanurzenie w zawieszynie GO
a), poddano oddziaływaniu siły odśrodkowej (b), wyjęto próbki
20 c), powtórzono proces wirowania (d).

Fig. 3. Porównanie wyników trwałości zmęczeniowej próbek w stanie dostawy, kulowanych, z osadzoną warstwą tlenku grafenu i podanych procesowi grafenowania hybrydowego.

25 Wynalazek został zrealizowany na przykładzie wykonania, gdzie:

Przykład I

Wynalazek został zrealizowany w korzystnym przykładzie wykonania, procesu grafenowania hybrydowego dla śrub w stanie

dostawy. Badania wykonano na śrubach M6x10 z łebem sześciokątnym, wykonanym 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:

5 Ni 8.0-10.5; Cr 17.5-19.5; Mn <2.0; C <0.07; Si <1.0; P <0.045; S <0.015; N<0.11.

Proces składał się z oczyszczenia i aktywacji powierzchni, osadzania tlenku grafenu, suszenia próżniowego a następnie wykonania kulowania powierzchni. W pierwszym etapie

10 zoptymalizowano proces oczyszczenia i aktywowania powierzchni poprzez oddziaływanie plazmy (100 W, 30 min.). Bezpośrednio po aktywacji powierzchni próbki zostały zanurzone przez 30 minut w dyspergowanej zawieszynie wodnej tlenku grafenu o stężeniu 10 g/l, znajdującej się w falkonach (fig. 2 a). Następnie zostały

15 umieszczone w rotorze wirówki i poddane oddziaływaniu siły odśrodkowej (1000 obrotów przez 5 min w temp 40 st. C). W kolejnym etapie zostały wyjęte, umiejscowione w czystych falkonach bez zawiesiny i poddane powtórnemu procesowi wirowania w tych samych parametrach. W celu odseparowania nadmiaru

20 zawiesiny czynność ta była wykonywana dwukrotnie. W ostatnim etapie próbki zostały umieszczone w suszarce próżniowej na 24h w temp. 50 st. C.

Następnie wykonano proces kulowania powierzchni z osadzoną warstwą tlenku grafenu. W procesie kulowania próbka obracała się

25 ruchem obrotowym, a śrut padał prostopadle do próbki. Parametry kulowania: śrut stalowy nierdzewny o średnicy 0,3 i 0,2 mm, ciśnienie powietrza p=5 barów, czas ekspozycji 15 min. Pokrycie powierzchni kulowanej wynosiło 100%.

Badania strukturalne powierzchni wykonane przy użyciu

30 elektronowego mikroskopu skaningowego oraz promieniowania Rentgenowskiego wykazały, że tlenek grafenu był obecny na powierzchni śrub po osadzeniu oraz po wykonaniu całego procesu 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 procesowi grafenowania hybrydowego.

Badania warstwy wierzchniej wykazały, że mikrotwardość spada pod wpływem oddziaływania procesu 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 czasteczek 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÷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 otrzymano 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
5 składał się z aktywacji powierzchni, osadzania tlenku grafenu, suszenia próżniowego a następnie wykonania kulowania powierzchni. W pierwszym etapie zoptymalizowano proces oczyszczenia i aktywowania powierzchni poprzez oddziaływanie plazmy (100 W, 45 min.). Próbki bezpośrednio po wyjęciu z komory
10 próbki zostały zanurzone w dyspergowanej zawieszynie o stężeniu 10 g/l tlenku grafenu. Nadmiar zawiesiny został odseparowany mechanicznie. W ostatnim etapie próbki zostały umieszczone w suszarce próżniowej na 100 h w temp. 50 st. C a następnie poddane kulowaniu powierzchni.

15 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.

20

Przykład III

Grafenowanie hybrydowe otrzymano 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.
25 Proces składał się z aktywacji powierzchni, osadzania tlenku grafenu, suszenia próżniowego a następnie wykonania kulowania powierzchni. Próbki bezpośrednio po wyjęciu z komory próbki zostały zanurzone w zawieszynie o stężeniu 3 g/l tlenku grafenu. Nadmiar zawiesiny został odseparowany mechanicznie poprzez
30 odsączenie. W ostatnim etapie próbki zostały umieszczone w suszarce próżniowej na 100 h w temp. 20 st. C.

Wykonano badania strukturalne przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego, które potwierdziły obecność tlenku grafenu.

Przykład IV

5 Grafenowanie hybrydowe otrzymano metodą jak w przykładzie I, przy czym do osadzenia zastosowano następujące próbki płaskie ze stali niskostopowej St3S, o wymiarach 20x20x1 mm. Proces składał się z osadzania tlenku grafenu przy użyciu płyty obrotowej a następnie wykonania kulowania powierzchni. W pierwszym etapie
10 zoptymalizowano proces oczyszczenia i aktywowania powierzchni poprzez oddziaływanie plazmy (100 W, 15 min.). Próbki bezpośrednio po wyjęciu z komory plazmy zostały próżniowo osadzone na płycie obrotowej, następnie przy użyciu pipety została nałożona zawiesina grafenowa o stężeniu 10 g/l tlenku
15 grafenu. Nadmiar zawiesiny został odseparowany przy użyciu siły odśrodkowej. W ostatnim etapie próbki zostały umieszczone w suszarce próżniowej w temp. 50 st. C przez 100 h.

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