

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

WYDZIAŁ MECHATRONIKI

Rozprawa doktorska

mgr inż. Radosław Pawłowski

Opracowanie technologii kompozytu na bazie nanoproszku srebra do wytwarzania warstwy metalicznej na elementach zestykowych aluminiowych i miedzianych torów prądowych.

Promotor

Prof. dr hab. inż. Małgorzata Jakubowska

Promotor pomocniczy

mgr inż. Olgierd Jeremiasz

WARSZAWA 2021

Serdecznie podziękowania dla Pani Profesor Małgorzaty Jakubowskiej za ogromną cierpliwość oraz za opiekę merytoryczną podczas realizacji niniejszej rozprawy.

Dziękuję również Panu Olgierdowi Jeremiaszowi za możliwość realizacji badań naukowych oraz wsparcie merytoryczne.

Dziękuję Panu Prezesowi Wojciechowi Nikłowi z firmy Helioenergia Sp. z o.o. za wsparcie techniczne w realizacji wielu przedsięwzięć inżynierskich w ramach moich badań.

Szczególne podziękowania dla Pana Doktora Piotra Sobika i Pana Bartłomieja Pawłowskiego za ogromne wsparcie merytoryczne oraz edytorskie podczas pisania niniejszej rozprawy doktorskiej.

Dodatkowo chciałbym podziękować wszystkim osobom, które wspierały mnie podczas realizacji moich badań, zwłaszcza Pani Annie Plucie i Pani Hannie Błazycy oraz całemu zespołowi firmy Helioenergia Sp. z o.o.

Swoje podziękowania kieruje również w stronę moich rodziców Anny i Grzegorza Pawłowskich. Za stworzenie możliwości z której skorzystałem, bez Was nie było by mnie tu i teraz.

Streszczenie

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej opracowano wielkoskalową technologię wytwarzania warstw srebrowych ze szczególnym uwzględnieniem potrzeb przemysłu elektroenergetycznego. Srebrzenie elementów zestykowych szyno-przewodów prądowych wymagane jest każdorazowo z uwagi na szybką pasywację miedzi oraz aluminium, materiałów z których wykonywane są szynotory prądowe. Narost warstwy tlenkowej na powierzchniach miedzianych oraz aluminiowych znacząco podwyższa rezystancję układu zestykowego, co wpływa niekorzystnie na przesył energii elektrycznej, oraz generuje tym samym duże straty finansowe firm odpowiedzialnych za eksploatację łączy energetycznych.

Metoda srebrzenia z wykorzystaniem kompozytu srebrowego opartego o zastosowanie nanoproszku srebra stanowi alternatywę do procesów elektrochemicznych, które stosowane są do dnia dzisiejszego jako jedyna możliwość srebrzenia przemysłowego. Z wykorzystaniem procesów elektrochemicznego powlekania aluminium i miedzi powiązać można ogromne obciążenie środowiska związkami cyjanogennymi stosowanymi w tzw. kąpielach galwanicznych. Wymagania infrastruktury jaką muszą posiadać zakłady galwaniczne nie pozwalają mniejszym przedsiębiorcom na ustabilizowanie rynku poprzez politykę konkurencyjności. Wdrożenie technologii srebrzenia aluminium i miedzi z wykorzystaniem kompozytu na bazie nanoproszku srebra stanowi nowatorskie rozwiązanie o potencjale przemysłowym. Otrzymane wyniki badań pozwoliły na przeprowadzenie procesu skalowania wytwarzanych prekursorów nanoproszku srebra, samego nanoproszku srebra, wytwarzania kompozytu srebrowego oraz wdrożenie technologii wytwarzania warstw srebrowych do sektora przemysłowego.

Technologia wytwarzania warstw ochronno-przewodzących na elementach złączeniowych szynotorów prądowych z wykorzystaniem nanometrycznych cząstek srebra oparta jest w głównej mierze na fizycznych właściwościach nanoproszku srebra. Niższa temperatura formowania się spieku metalicznego dla fazy nanometrycznej w stosunku do cząstek mikrometrycznych stanowi główną przewagę technologiczną nad korzystaniem z kompozytów srebrowych na bazie mikrometrycznego srebra oraz szkliwa, które są produktami ogólnodostępnymi na rynku. Mimo usilnych prób spiekania ścieżek i połączeń srebrowych wytworzonych z past na bazie mikrometrycznego proszku srebra nie udało się obniżyć temperatury procesu spiekania do takich wartości, aby nie miały one fizycznego wpływu na materiały wrażliwe temperaturowo. Temperatura takiego procesu waha się od 600 do 850°C. Jest to zakres temperaturowy, który wyklucza zastosowanie takich past na podłożach

typu aluminium, kapton, czy nawet miedź, która z uwagi na jej podatność na procesy redukcyjne w podwyższonej temperaturze ulega utlenieniu. Wykorzystanie nanoproszku srebra wytwarzanego metodą termicznej redukcji prekursora pozwoliło na opracowanie kompozytu, którego spiekanie zachodzi w znacznie niższej temperaturze rzędu 200-350 °C. Po procesie spiekania, tworzy on litą adhezyjną warstwę ochronną, stanowiącą alternatywę w stosunku do warstw galwanicznych, wytwarzanych na elementach zestykowych torów prądowych.

Słowa kluczowe: nanoproszek srebra, warstwy przewodzące, alternatywa do procesów galwanicznych, elektroenergetyka, elementy zestykowe torów prądowych, przemysłowy proces srebrzenia.

Abstract

In this presented PhD dissertation, a large-scale technology for the production of silver layers, especially for the power industry was developed. It is necessary to silverplate the busbar contact surface due to its quick passivation. Such phenomena occurs especially in case of the copper and aluminum, which are the most often used as busbar material.

The build-up of the oxide layer on copper and aluminum surfaces increases the resistance of the contact system and affects the transmission of electricity. It generates large financial losses for companies dealing with high current transmission.

The method of silver plating with the use of a silver composite based on silver nanopowder is an alternative to common electrochemical processes. Due to cyanogenic compounds used in electroplating baths electrochemical coating of aluminum and copper entails a significant environmental impact. At the same time, the silverplating market is not available to smaller entrepreneurs. This is due to high infrastructure requirements and as a result the market is not stabilized according to the principles of competition.

The implementation of the aluminum and copper silver-plating technology based on silver nanopowder composite is an innovative solution which exhibits high implementation potential.

Obtained results allow to scale up the whole production processes from the silver nanopowder precursors to silver composite. Furthermore, it allows to procure layer with both conductive and protective properties.

The mechanism of layer formation from nanometric silver particles is mainly based on the physical properties of silver nanopowder itself. The main technological advantage of the developed technology is the lower sintering temperature comparing to temperature required by larger, micrometric particles and glazes available on the market. The temperature level safe for temperature-sensitive materials is crucial for technology spread. Market available pastes and glazes require temperature between 600 and 850°C which made it inconvenient for such materials as aluminum or kapton. Copper should also be processed in lower temperature since its tendency to oxidation and further material structural deformations in higher temperature.

The use of silver nanopowder produced by thermal reduction of the silver precursor allowed for the development of a composite with sintering temperature is in the range of 200-

350 °C. After the sintering process, a solid adhesive protective layer is formed, which is an alternative for the galvanic layers produced on the contact elements of the current busbars.

Keywords: silver nanopowder, conductive layers, alternative to galvanic processes, power engineering, current busbar contact elements, industrial silver plating process.

Wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń

DMF – Dimetyloformamid.

PCB – Obwód drukowany (ang. Printed Circuit Board).

SEM – skaningowy mikroskop elektronowy (ang. scanning electron microscope).

DSC - Skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. differential scanning calorimetry).

TG – Termogravimetria (ang. thermogravimetric analysis).

FTIR - Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. Fourier transform infrared spectroscopy).

IR – Spektroskopia w podczerwieni (ang. infrared spectroscopy).

DI – woda dejonizowana.

XRD - Rentgenografia strukturalna (ang. x-ray diffraction).

NMR - Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. nuclear magnetic resonance).

HMDSO - heksametylodisiloksan.

TMS – Tetrametylosilan.

PMMA – Polimetakrylan metylu.

MMA – Metakrylan metylu.

% wag. – Procentowa zawartość wagowa.

M_w – Masa cząsteczkowa.

XRF - Spektrometria Rentgenofluorescencyjna (ang. X-ray fluorescence).

SDS – karta charakterystyki surowca/mieszanki chemicznej (ang. Safety Data Sheet)

Spis treści

1. Wprowadzenie.....	12
2. Cel i zakres pracy.....	20
3. Metody wytwarzania i aplikacji nanoproszku srebra na podstawie analizy literaturowej.....	25
3.1. Nanoproszek srebra – metody otrzymywania	26
3.1.1 Metody fizyczne	26
3.1.2 Metody chemiczne.....	27
3.2. Przegląd metod aplikacyjnych kompozytu na bazie nanocząstek srebra	28
4. Opracowanie wielkoskalowej technologii wytwarzania nanoproszku srebra	30
4.1. Wytwarzanie prekursorów nanoproszku srebra	30
4.1.1. Charakterystyka prekursorów nanoproszku srebra.....	30
4.1.2. Wpływ parametrów procesu wytwarzania na jakość otrzymanych prekursorów	32
4.1.3. Podsumowanie	44
5. Opracowanie technologii wytwarzania nanoproszku srebra	46
5.1. Skalowanie procesu wytwarzania nanoproszku srebra.	57
5.2. Analiza składu wytworzonych nanoproszków srebra.....	64
6. Opracowanie technologii wytwarzania kompozytu na bazie nanoproszku srebra	71
7. Proces wytwarzania warstw srebrowych na powierzchni szynotorów.....	81
7.1. Przygotowanie powierzchni podłoża.....	81
7.2. Aplikacja kompozytu metodą sitodruku i natrysku pneumatycznego	86
7.3. Wpływ temperatury oraz czasu spiekania na adhezję warstwy do podłoża.....	96
7.3.1. Wypalanie warstw i ścieżek nałożonych techniką sitodruku	96
7.3.2. Wypalanie warstw nałożonych natryskiem pneumatycznym	101

8. Badania właściwości wytworzonych warstw srebrowych	109
8.1 Wpływ natężenia prądu oraz siły docisku zestyku na rezystancję	109
8.2 Wpływ temperatury i czasu spiekania kompozytu nanosrebrowego na rezystywność.....	116
8.3 Wpływ zastosowania warstwy srebrowej na wzrost temperatury układu zestykowego ...	118
9. Wdrożenie przedmiotu badań do przemysłu	122
10. Podsumowanie i wnioski z prac badawczych.....	133
11. Literatura.....	138
12. Załączniki.....	149

1. Wprowadzenie

Światowy przemysł elektroenergetyczny oparty jest na zasadzie współdziałania dwóch równorzędnych gałęzi: wytwarzania energii elektrycznej oraz dystrybucji. Mając na uwadze przemysłową skalę przesyłu energii elektrycznej uwzględnić musimy sztywne połączenia torowe zwane szynoprzewodami lub szynotorami elektrycznymi. Takie połączenia przesyłowe są w stanie obsługiwać prądy znamionowe rzędu kilku tysięcy amper. Standardowa długość pojedynczej części szynotoru prądowego wynosi zwykle 3 metry, zakończonej z dwóch stron sztywnym lub elastycznym elementem zestykowym w postaci płaskownika o dużym polu przekroju z widocznymi otworami na śrubunek zwanego złączem [1, 2]. Łączna długość całości szynotoru natomiast może wynosić kilkadziesiąt kilometrów. Zwyczajowo, materiałem z którego wykonuje się poszczególne elementy szynotorów prądowych jest aluminium lub miedź. Całość szynoprzewodu pokryta jest samogasnącą warstwą elektroizolacyjną o dobrym współczynniku przewodzenia ciepła [2]. Na rysunku 1A przedstawiono widoczny element zestykowy szyno-toru prądowego, natomiast na rysunku 1B fragment szyno-toru prądowego podczas montażu całej linii przesyłowej



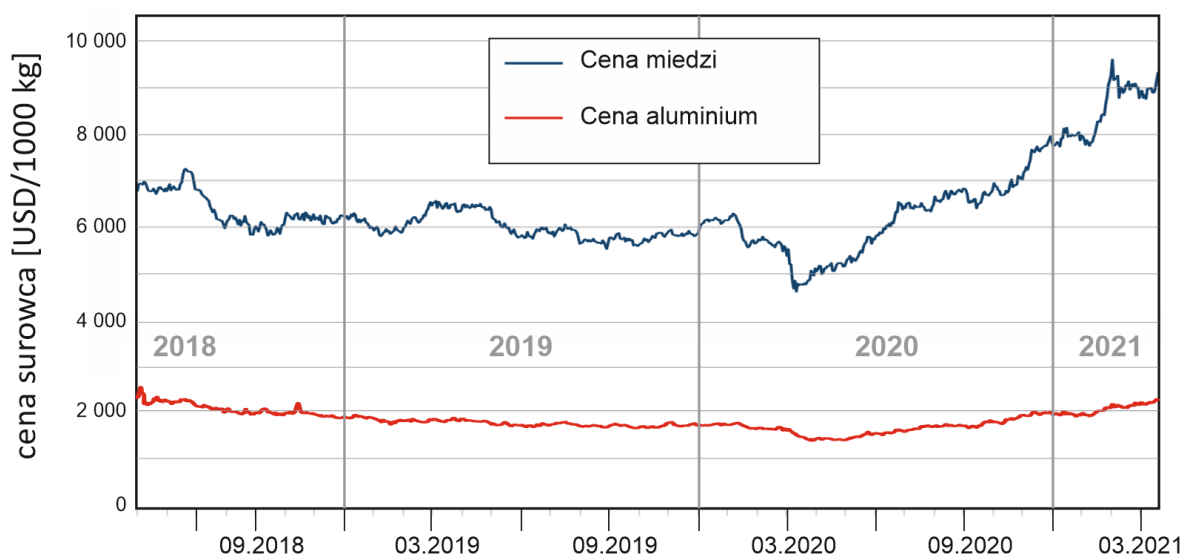
Rys. 1. Złącze elastyczne elementu szyno-toru.



Rys. 2. Fragment instalacji szyno-toru.

Stosowanie sztywnych lub elastycznych połączeń miedzianych lub aluminiowych torów prądowych o charakterystyce przesyłu prądu rzędu kiloamperów stało się w dzisiejszych czasach zjawiskiem powszechnym z uwagi na bardzo dobre właściwości elektryczne tych metali. Ich rezystywność wynosi odpowiednio $1,75 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ dla miedzi oraz $2,9 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$

dla aluminium [3]. Jednak cena jednostkowa tony materiału miedzianego dla styków i torów prądowych w porównaniu z ceną tony aluminium jest ponad czterokrotnie wyższa. Mimo ważnych właściwości elektrycznych ważny jest również aspekt ekonomiczny, stąd też liczni producenci szynoprzewodów stosują aluminium jako materiał bazowy dla tego typu połączeń prądowych [4,5]. Poniżej na rysunku 3. przedstawiono zestawienie graficzne w postaci wykresów wahania cen aluminium i miedzi na przestrzeni trzech lat, począwszy od kwietnia 2018 roku do kwietnia 2021 roku.



Rys. 3. Wykres spadków i wzrostów cen aluminium i miedzi od kwietnia 2018 do kwietnia 2021.

Jednak z uwagi na szybką pasywację aluminium i miedzi warstwą tlenkową miejsca stykowe połączeń sztywnych lub elastycznych obniżają jakość charakterystyki prądowej takiego styku. Utleniona powierzchnia styku na której powstała w atmosferze otoczenia nanometryczna warstwa tlenku glinu lub miedzi podwyższa rezystancję zestykową połączenia. Stanowi to główny problem ponieważ jest to jeden z najważniejszych parametrów elektrycznych w układzie dwóch zestykowych powierzchni szynotorów prądowych. Dodatkowo prócz spadku napięcia, który jawnie wynika z przekroju elementu przesyłowego, dochodzi do dodatkowego spadku napięcia, które jest wywołane wzrostem oporu na elemencie zestyku [6]. Prowadzi to w późniejszym czasie do obniżenia zdolności przesyłania prądu przez takie połączenie i dalszej jego degradacji powierzchniowej. Obniżenie jakości przesyłu energii skutkować będzie poważnymi stratami finansowymi wynikającymi z zaistnienia potrzeby regeneracji powierzchni.

Ponadto powierzchnie zestykowe czystego aluminium lub miedzi, bez żadnego zabezpieczenia w postaci adhezyjnej warstwy ochronnej, poddane kilkuletniej pracy, często w nieprzychylnych warunkach atmosferycznych (opady atmosferyczne, podwyższona procentowa zawartość związków siarki, węglanów, azotu), ulegają korozji tlenkowej i stają się przyczyną awarii przesyłania prądu na całej linii szynoprzewodu. Utlenianie w takim przypadku odbywa się dwuetapowo, pierwszy etap zachodzi na granicy metal-tlenek z utworzeniem metalicznego jonu naładowanego dodatnio oraz oddaniem wolnego elektronu. Drugi etap zachodzi na powierzchni tlenku w kontakcie z atmosferą, gdzie powstają reaktywne formy tlenowe O^{2-} i są akceptorami ładunku w dalszym etapie utleniania – wracamy znowu do granicy metal tlenek. Proces ten ma charakter elektrochemiczny a jego mechanizm polega na migracji reaktywnych form tlenowych poprzez warstwę tlenkową i ponowną reakcję z czystym metalem [7]. Proces ten kończy się najczęściej wyłączeniem całej lub części linii przesyłowej i renowacji całego styku. Wcześniejsza diagnostyka układów zestykowych jest bardzo utrudniona z uwagi na wielokilometrowe długości połączeń torowych, oraz zabudowę takich linii warstwą izolacyjną lub innymi elementami mającymi spełniać rolę ochrony mechanicznej. Wygląd uszkodzonych elementów zestykowych pokrytych warstwą tlenkową przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Uszkodzone elementy zestykowe szyno-torów prądowych.

Warstwa tlenkowa jest tutaj dobrze widoczna w postaci ciemnoszarego nalotu na powierzchni zestyku. Aby zapobiec tworzeniu się warstwy tlenkowej stosowane są tzw. warstwy ochronne osadzone na powierzchniach zestykowych takiego połączenia. Pokrywanie aluminium lub

miedzi mikrometryczną warstwą srebra, które jest metalem bardzo stabilnym chemicznie, weszło na stałe w proces produkcyjny szynoprzewodów niskiego, średniego i wysokiego napięcia. Do dnia dzisiejszego większość produkcji ochronnych warstw srebrnych na elementach zestykowych torów prądowych przypada zakładom galwanicznym, które przy wykorzystaniu procesów elektrochemicznych.

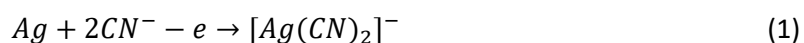
Niewielki udział w wytwarzaniu powłok ochronnych przypisuje się warstwom wytworzonym w inny sposób niż elektrochemicznie. Przeważnie są to komponenty srebrne w postaci past [8,9] do wytwarzania warstwy srebra, które tworzą powłokę przewodzącą na podłożach aluminiowych lub miedzianych, zabezpieczając je równocześnie przed pasywacją tlenkową [10,11]. Niemniej, brak jest całościowego opracowania technologii do wykonania srebrzenia w przemysłowym wykorzystaniu. Procesy elektrolitycznego formowania powłok srebrnych na materiałach metalicznych znane są już od przeszło wieku [12]. Mimo upływu lat w dalszym ciągu stanowią one przeważającą większość wśród metod wytwarzania warstw funkcjonalnych [13]. W odniesieniu do wytwarzania warstw i powłok na elementach zestyku szyno-torów prądowych należy mówić o powłokach ochronnych lub ochronno-technicznych, które mają na celu ochronę materiału podłoża przed korozją, oraz nadanie określonych właściwości fizycznych czy technologicznych powierzchni [14,15]. Przykładem jest tutaj zmiana współczynnika tarcia, podwyższenie odporności mechanicznej na ścieranie, lub poprawa parametrów elektrycznych [16]. Metody galwanotechniczne posiadają oczywiście szereg zalet procesowych, takich jak równomierność rozkładu materiału nakładanego, możliwość kontrolowania grubości warstwy podczas wytwarzania, ścisła kontrola parametrów samego procesu osadzania, niskie straty osadzanego materiału, dobra adhezja i kohezja samej warstwy [17]. Jednak mimo wielu korzyści płynących ze stosowania procesów osadzania elektrolitycznego warstw istnieją również niekorzystne aspekty procesowe. Wymienić tutaj można przede wszystkim wymóg stworzenia odpowiedniej infrastruktury dla zakładów galwanizacji [18], co przekłada się na ogromne koszty budowy stosownego ciągu technologicznego uwzględniającego każdy aspekt, począwszy od metod przygotowania podłoża do końcowego wytworzenia warstwy wraz z dodatkową infrastrukturą i technologią odzysku wody procesowej i utylizacji ścieków technologicznych, które powstają w dużych ilościach. Dodatkowym minusem stosowania kąpeli galwanicznych jest ogromne obciążenie środowiskowe jakie generuje sam proces przygotowania podłoża oraz kąpeli galwanicznej [19]. Widnieje również tutaj brak możliwości selektywnego nakładania powłok, co generuje praktycznie podwójny koszt procesu jaki musi ponieść Zamawiający. Elementy połączenia zestyku szyno-torów prądowych wymagają posrebrzenia tylko jednej strony zestykowej

co w ogólnym rozrachunku generuje potrzebę wytworzenia sumarycznie tylko dwóch warstw na zestyku, natomiast podczas procesów elektrochemicznych produkowane są cztery warstwy. Dwie z nich są zbędnym kosztem jakie musi ponieść Zamawiający usługę.

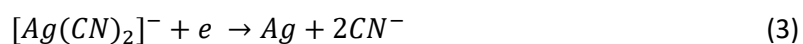
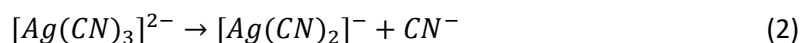
Same procesy elektrochemicznego powlekania polegają na wieloetapowych czynnościach. Pierwszym etapem tzw. przygotowawczym jest oczyszczenie materiału podłoża. Prawidłowe przeprowadzenie tego etapu gwarantuje dobrą jakość takich powłok, ich odpowiednią grubość, poprawną adhezję do podłoża. Wymaga on jednak usunięcia wszystkich mikronierówności i chropowatości materiału podłoża, usunięcia warstw tlenkowych, zaokrąglenia krawędzi przedmiotu pokrywanego. Metody jakie stosuje się podczas przygotowania powierzchni mają charakter hybrydowy, tzn. w pierwszej kolejności podłoże jest czyszczone mechanicznie – często szlifowane narzędziem skrawającym. Wykorzystywane są do tego wstępne czyszczenia różne elementy ściernie. Dalszym etapem jest polerowanie ściernie, które ma na celu zmniejszenie chropowatości powierzchni powstającej na skutek szlifowania. Samo polerowanie ściernie prowadzone jest etapowo, do momentu wysokiego wygładzenia powierzchni podłoża [20]. Używane są do tego różne pasty szlifierskie i polerskie dające finalny efekt wyblyszczania podłoża. Następnie prowadzi się dodatkowe procesy oczyszczania chemicznego, które uwzględniają takie zabiegi jak reakcje zmydlania tłuszczów oraz rozpuszczanie ewentualnych korozji w kwasach. Całość dopełnia długotrwałe płukanie wodą zimną i gorącą [21]. Nieprawidłowy proces oczyszczania podłoża aluminiowych i miedzianych o dużym powinowactwie do tlenu skutkuje osłabieniem adhezji warstwy do podłoża. Dodatkowo podczas procesów elektrochemicznych silnie wydzielają się związki wodoru, które powodują punktowe rozerwania powłoki galwanicznej [16].

Główny proces srebrzenia odbywa się poprzez zanurzenie oczyszczonego materiału w kąpeli galwanicznej, w której znajdują się rozpuszczone sole metali wchodzących w ostateczny skład warstwy. Uproszczony zapis reakcji wydzielania srebra rozpisac można z uwzględnieniem rozpuszczania srebra na anodzie i osadzania srebra na katodzie w postaci [22]:

Proces anodowy:



Proces katodowy:



Dodatkowo w kąpeli znajdują się również związki organiczne i nieorganiczne wpływające na przewodnictwo elektryczne oraz stabilność chemiczną takiego roztworu [23]. Dodatki te zawierają chlorki, siarczki, związki cyjanogenne - takie jak cyjanek potasowo-rtęciawy, cyjanek potasowy, cyjanek srebra, cyjanek miedzi z wysoką zawartością uwalnianego do otoczenia anionu cyjankowego [24]. Inne związki toksyczne dla materii organicznej, w tym też zdrowia i życia ludzkiego, takie jak halogenki czy amoniak wykrywane są równie często, co stanowi nieodzowny problem przy wykorzystaniu procesów elektrochemicznego nakładania srebra na aluminium czy miedź [25,26]. Całość procesu srebrzenia galwanicznego generuje dużo odpadów szkodliwych dla środowiska i w związku z tym zmusza do inwestowania w specjalnie przygotowaną do tych procesów infrastrukturę. Wymusza to na producentach elementów zestykowych całkowitą zależność od firm prowadzących procesy elektrochemiczne, posiadających przystosowany do odpowiednich standardów zakład wykonujący tego typu usługi.

Galwanizernie, aby zwiększyć adhezję warstwy do podłoża stosują różne procesy pośrednie, poprzedzające prawidłowy proces srebrzenia elektrochemicznego. Zwyczajowo stosowane są tzw. warstwy pośrednie (międzywarstwy), które mają zapewnić bardziej równomierne pokrycie docelową warstwą, niwelują zjawisko tzw. korozji elektrochemicznej mogącej pojawić się na styku dwóch materiałów np. aluminium/srebro i miedź/srebro oraz ograniczają proces mikro dyfuzji srebra w aluminium czy miedź. W przypadku niezastosowania warstwy pośredniej, na styku tych materiałów powstają często obszary o dość dużych zróżnicowanych potencjałach elektrochemicznych. W obecności prostego elektrolitu, jakim jest woda pochodząca np. z opadów atmosferycznych lub sama już wysoka wilgotność powietrza, powstaje lokalnie mikroogniwo korozyjne. Zachodzą tutaj wtedy dwa równoległe procesy elektrochemiczne, pierwszym z nich jest utlenienie atomów metali i przejście wolnych jonów do elektrolitu, drugim natomiast jest redukcja utleniacza występującego w środowisku elektrolitycznym. Dodatkowo rozpuszczony w elektrolicie tlen przyspiesza procesy utleniania metali, tworząc związki tlenkowe [27]. Stosuje się wtedy zazwyczaj srebrzenie wstępne, miedziowanie wstępne, niklowanie wstępne lub amalgamowanie, które mają zapobiec powyższemu zjawisku, oraz wzmocnić adhezję głównej warstwy do podłoża. [16, 28]. Wymóg stosowania takich zabiegów znacząco obniża korzyść stosowania powłok galwanicznych z uwagi na aspekt ekonomiczny oraz parametry elektryczne. Zastosowanie warstw pośrednich zwiększa rezystancję samego zestyku oraz ryzyko wystąpienia korozji elektrochemicznej w normalnych warunkach pracy układu zestyku [12,29]. Powoduje to również zwiększenie obciążenia środowiska dodatkowymi związkami rtęci i cyjanku pochodzącymi właśnie

z dodatkowych procesów elektrochemicznych [30]. Przez wiele lat procesy elektrochemiczne, potocznie nazywane przez środowisko przemysłowe „galwaniką”, były jedyną dostępną wielkoskalową metodą wytwarzania adhezyjnych warstw technicznych i funkcyjnych na podłożach - zwłaszcza aluminiowych oraz miedzianych.

W ramach badań prowadzonych w pracy doktorskiej opracowano alternatywę dla procesów wytwarzania ochronno-przewodzących warstw srebrowych na elementach zestykowych torów prądowych z pominięciem wykorzystania procesów elektrochemicznego powlekania srebrem. Możliwość konstytuowania spieków metalicznych z fazy nanoziarna stanowiła długoletni proces badawczy. Oprócz zbadania i sparametryzowania reakcji syntezy prekursora oraz samego nanoproszku srebra największy ciężar badawczy spoczywał na technologii kompozytu srebrowego i jego aplikacji. Każdy z elementów technologii musiał spełniać warunki pełnej skalowalności, kompatybilności procesowej uwzględniając aspekt innowacyjności na skalę co najmniej krajową.

Badania te pozwoliły na stworzenie wielkoskalowego, kompleksowego rozwiązania, które jest odpowiedzią na brak innych alternatywnych procesów srebrzenia na skalę przemysłową. Oprócz dobranego i przebadanego składu kompozytu (wielkoskalowy proces otrzymywania nanoproszku srebra i jego prekursorów, oraz proces produkcji mieszanki nośnika organicznego), opracowano warunki techniczne dotyczące procesu technologicznego spiekania srebrowych warstw funkcjonalnych, przygotowania materiału podłoża oraz docelowej aplikacji kompozytu. Metoda oraz cała opracowana technologia przedstawia konkurencyjne rozwiązanie z uwagi na niski koszt wdrożenia (brak wymogu budowy całej infrastruktury jak w przypadku zakładów tzw. galwanizerni), możliwość srebrzenia selektywnego, oraz zastosowania jej w tzw. warunkach polowych – nie tylko w miejscu wdrożenia. Po odpowiednim przygotowaniu może ona również stanowić metodę naprawczą elementów, które po latach uległy degradacji, jednak ich usunięcie i wyłączenie długofalowe linii przesyłowej jest niemożliwe lub zbyt kosztowne. Zdegradowane elementy nie muszą być wycinane i odsyłane często setki kilometrów do ponownego srebrzenia galwanicznego – mogą zostać naprawione na miejscu przy użyciu pistoletu natryskowego do aplikacji kompozytu, oraz palnika. Dodatkowym plusem stosowania technologii srebrzenia z wykorzystaniem kompozytu srebrowego jest brak złożonego procesu przygotowania i czyszczenia materiału podłoża. Samo czyszczenie podłoża bazuje na mechanicznym szlifowaniu materiału, bez potrzeby kilkietapowej obróbki ścierniej oraz zabiegów trawienia powierzchni.

Przedstawiona praca skupia się na badaniach dotyczących opracowania technologii tworzenia oraz aplikacji kompozytu srebrowego do zastosowania w przemyśle elektroenergetycznym,

celem wytwarzania funkcyjnych warstw metalicznych na skalę przemysłową. Jest to nowatorskie wykorzystanie nanoproszku srebra w branży energetycznej jako alternatywa dla procesów elektrochemicznych. Badania uwzględniają charakter aplikacyjny co wynika z udziału autora w programie „Doktorat Wdrożeniowy” zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 28 kwietnia 2017r. oraz Rozporządzeniem zmieniającym z dnia 13 marca 2018r. w sprawie szczegółowych kryteriów i trybu przyznawania, przekazywania oraz rozliczania środków finansowych na naukę, trybu wyznaczania opiekuna pomocniczego i przyznawania stypendium doktoranckiego w ramach program „Doktorat wdrożeniowy” (Dz.U. 2017 poz.873, Dz.U. 2018 poz. 569) – edycja I. Praca pt. „Opracowanie technologii kompozytu na bazie nanoproszku srebra do wytwarzania warstwy metalicznej na elementach zestykowych aluminiowych i miedzianych torów prądowych” realizowana była dzięki współpracy Instytutu Metrologii i Inżynierii Biomedycznej Wydziału Mechatroniki Politechniki Warszawskiej oraz firmy prywatnej działającej w obszarze R&D - Abraxas Jeremiasz Olgierd.

2. Cel i zakres pracy

Przedmiotem badań w niniejszej pracy, stanowiących nowatorską alternatywę dla procesów elektrochemicznego wytwarzania powłok funkcjonalno-ochronnych na elementach stykowych szyno-torów prądowych, jest opracowanie kompozytu srebrowego oraz metody wytwarzania powłok srebrowych. Wymagało to otrzymania i zbadania prekursora nanoproszku srebra oraz nanoproszku srebra. Dodatkowo dobrania parametrów syntezy metaloorganicznej i określenia wpływu warunków reakcji na proces produkcji dla skali laboratoryjnej i przemysłowej. Cel pracy wymagał ponadto opracowania składu końcowego kompozytu srebrowego, metody jego aplikacji oraz parametrów i sposobu wypalania warstw i ścieżek srebrowych. Podczas doboru technik nakładania kompozytu kierowano głównie się aspektem przemysłowym z uwzględnieniem późniejszego procesu wdrożenia technologii do przemysłu. Podczas badań całego ciągu technologicznego poczynając od syntezy prekursora, poprzez redukcję termiczną prekursora do nanoproszku srebra, opracowanie składu kompozytu srebrowego, dobranie technik aplikacyjnych oraz metod wypalania warstw i ścieżek, określono wpływ licznych parametrów procesowych poszczególnych składowych na właściwości uzyskanych próbek proszków, kompozytów i warstw.

Nadrzędnym aspektem całości badań w ramach pracy doktorskiej było założenie konwersji wszystkich procesów do skali technicznej oraz implementacja rozwiązania do przemysłu elektroenergetycznego. Nieustanna praca szyno-toru prądowego generuje duże ilości ciepła powstałego na elementach zestykowych. Pozostawienie tych powierzchni bez ochrony prowadzi często do degradacji połączenia zestykowego poprzez narost warstwy tlenkowej metalu bazowego, z którego powstał taki element. Zarówno miedź jak i aluminium wykazują wysokie powinowactwo do tlenu, tworząc wraz z nim warstwę tlenkową, której charakter elektryczny jest odmienny niż ten, który występuje w ich czystej formie – tlenki miedzi i tlenek glinu są materiałami rezystywnymi. Aby zapobiec ogólnemu zjawisku degradacji tlenowej powierzchni elementów zestyku wykorzystuje się powlekanie tych powierzchni materiałami tworzącymi warstwy ochronno-przewodzące. Taki zabieg ma na celu przedłużenie użyteczności całego układu, która zakładana jest na nie mniej niż 20 lat pracy pod stałym obciążeniem. Przeglądy elementów zestykowych odbywają się tylko wtedy, gdy podczas wizji lokalnej operator kamery termowizyjnej zanotuje niepokojący wzrost temperatury na zestyku lub gdy połączenie ulegnie widocznemu zniszczeniu.

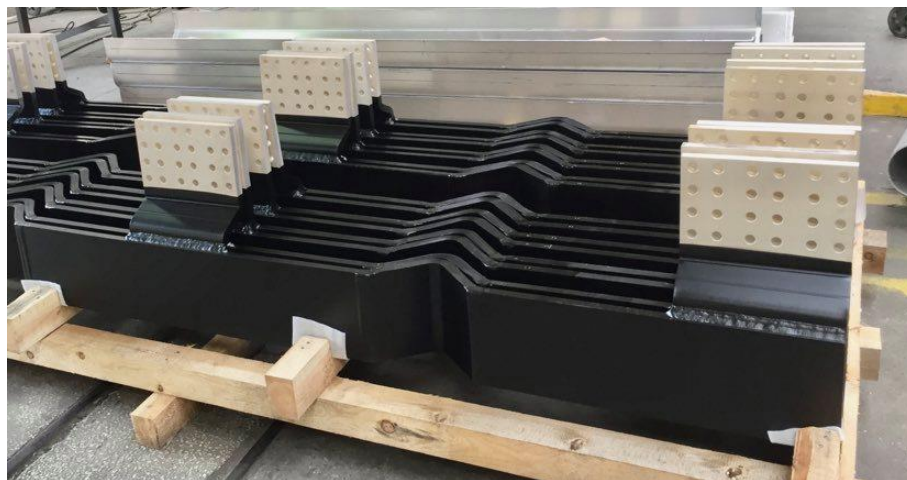
Głównym celem prac badawczych było stworzenie alternatywy do tych procesów elektrochemicznych, czyli opracowanie technologii, która pozwoli na swobodne wdrożenie w zakładach wytwórczych jako element linii produkcyjnej oraz wygeneruje możliwość napraw tzw. polowych połączeń szyno-torów prądowych w stanie użyteczności bez potrzeby wyłączania poszczególnych elementów linii przesyłowej, odcinania elementów zestykowych oraz wysyłania ich do ponownego posrebrzenia, często setki kilometrów od miejsca ich implementacji. Chcąc osiągnąć zamierzony cel postanowiono opracować technologię nakładania warstw ochronnych w postaci kompozytu na bazie nanoproszku srebra z wykorzystaniem technik sitodruku oraz natrysku pneumatycznego wypalanych w takim przedziale temperatury, aby aluminium oraz miedź nie uległy degradacji. Technologia z założenia musiała mieć charakter wielkoskalowy o potencjale wdrożeniowym do przemysłu elektroenergetycznego, w tym celu po badaniach wstępnych, oraz analizie literatury, spośród wielu możliwości wytwarzania nanoproszku srebra wybrano termiczną redukcję prekursora w atmosferze gazu obojętnego jako najbardziej obiecującą metodę spełniającą założenia wielkoformatowej implementacji przemysłowej. Głównym aspektem pracy było zbadanie wpływu czasu oraz temperatury na jakość rozkładu nanocząstek srebra. Jeżeli chodzi o wytwarzanie prekursora nanoproszku srebra, to podczas licznych prób określono wpływ konduktywności wody procesowej na zawartość srebra w prekursorze. Podczas badań związków polimerowych jako fazy nośnika scharakteryzowano temperatury rozkładu termicznego tych związków oraz określono przydatność względem procesu wytwarzania kompozytu i samego już procesu spiekania. Osiągnięcie przemysłowego charakteru aplikacji kompozytu wymagało określenia wpływu parametrów procesów nakładania warstwy tj. sitodruku oraz natrysku pneumatycznego na jakość uzyskiwanych warstw. W odróżnieniu od pozostałych technik nakładania kompozytu w postaci pasty lub półpłynnej pasty, obie te techniki znalazły swoje zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu jako techniki wielkoskalowe, mogące stanowić element linii technologicznej procesu wytwarzania pokryw przewodzących na elementach szyno-torów prądowych.

Cały proces badawczy podzielono na dwa obszary. Pierwszym z nich było opracowanie skalowalnej i wielkoformatowej metody otrzymywania nanoproszku srebra w ilościach dostatecznych do uruchomienia linii produkcyjnej surowca jakim jest nanoproszek srebra. Podczas wstępnych prac badawczych nad metodami otrzymywania nanoproszku srebra głównym kryterium jakie przyjęto była pełna skalowalność procesu, tak aby osiągnąć wydajność produkcyjną na poziomie przemysłowym. Analizując dane literaturowe dotyczące technik i podziału wytwarzania nanocząstek srebra wyraźnie widać, która z metod pozostawia

większą swobodę przy procesie zwiększania skali na potrzeby produkcyjne. Metody chemiczne oraz z tzw. zielonej strefy odznaczają się wysoką stabilnością otrzymywanego materiału, generują one jednak znaczną ilość filtratu w postaci wody procesowej oraz tej użytej do płukania materiału stałego. Biorąc pod uwagę znaczne zapotrzebowanie materiałowe na nanocząstki srebra dużym ograniczeniem będzie również naczynie procesowe, w którym prowadzona jest synteza nanocząstek. Wykorzystywane w tym celu zbiorniki szklane przy objętości powyżej 100 litrów zaczynają stwarzać problemy natury konstrukcyjnej. Wytwarzanie nanocząstek metodami fizycznymi nie tylko gwarantuje równomierny rozkład uziarnienia oraz czystość materiału, ale także dużą skalowalność procesu, bez potrzeby zapewnienia większej ilości medium czy większej objętości reaktorów stosowanych podczas syntez. Podczas procesu redukcji termicznej prekursora korzystano z materiału upakowanego i stężonego przez co objętość jaką zajmuje jest znacznie mniejsza niż w przypadku odpowiedniego stężenia donorów srebra rozpuszczonych w medium wodnym w przypadku syntezy chemicznej.

Drugim wydzielonym obszarem badawczym było opracowanie kompozytu na bazie nanoproszku srebra, jego przemysłowej aplikacji, metody spiekania warstw i połączeń przewodzących, oraz zbadanie właściwości warstw na podłożach aluminiowych i miedzianych pod kątem zastosowania w technologii produkcji szynotorów prądowych. Podczas wstępnych prac badawczych nad technikami aplikacji nanocząstek srebra na podłoża aluminiowe i miedziane już w początkowej fazie badań zdefiniowano potrzebę konkretnych technik aplikacyjnych mogących spełnić założenie wielkoskalowości procesowej. Kompozyt srebrowy występujący w postaci półpłynnej pasty mógł zostać zaaplikowany przy użyciu technik drukarskich lub przy pomocy urządzeń natryskowych wchodzących w skład technik natrysku pneumatycznego. Obydwie metody pozwalają na szybką i przemysłową aplikację warstwy lub ścieżki przewodzącej. Z przeglądu literatury wynika, iż sitodruk stanowi sprawdzoną oraz seryjną metodę złożonej aplikacji ścieżek i kontaktów przewodzących. Wykorzystywany jest wszędzie tam, gdzie nacisk kładziony jest na wielkoseryjność oraz precyzję druku – możliwe jest osiągnięcie skomplikowanych wzorów tworzących bazę przewodzącą dla układów mikroelektronicznych. Jedynym ograniczeniem metod druku sitowego jest wielkość pola roboczego, stąd też drugą, równie przydatną metodą aplikacyjną, stał się natrysk pneumatyczny. Kompozyt srebrowy ma postać półpłynnej pasty, przez co stanowi dobry materiał do atomizacji w dyszy natryskowej. Sama technika posiada relatywny charakter selektywności, jednak stanowi idealną możliwość do wielkoformatowych złożonych aplikacji, nie jest ograniczona formatem podłoża, może być wykorzystana do wytwarzania warstw

srebrowych na elementach zestykowych torów prądowych o dużym polu przekroju, które zostały przedstawione na rysunku 5.



Rys. 5. Elementy zestykowe torów prądowych pokryte warstwą srebra. Warstwa wytworzona przy pomocy opracowanego kompozytu srebrowego.

Realizacja wyżej opisywanego celu wymagała:

1. Opracowania metody otrzymywania prekursora nanoproszku srebra na skalę przemysłową wraz ze wszystkimi parametrami procesu syntezy.
2. Zaprojektowania oraz budowy przemysłowego reaktora do wytwarzania nanoproszku srebra na skalę przemysłową.
3. Zbadania wpływu parametrów procesu wytwarzania na rozkład morfologiczny otrzymywanego nanoproszku srebra, zawartości srebra, temperatury rozkładu prekursora, analizy składu nanoproszku srebra.
4. Utworzenia norm jakościowych i instrukcji technicznych celem utrzymania poprawnej jakości nanoproszku srebra, wraz z określeniem wszystkich parametrów niezbędnych do jego wytworzenia. Jest to nieodzowny element pracy mający na celu wdrożenie wyników badań do przemysłu.
5. Opracowania kompozycji nośnika organicznego oraz składu kompozytu na bazie nanoproszku srebra jako materiału ochronnego.
6. Stworzenia stanowiska aplikacyjnego i przeprowadzenie prób aplikacji celem osiągnięcia powtarzalnych procesów aplikacyjnych kompozytu srebrowego.
7. Przeprowadzenia badań nad metodami przygotowania powierzchni przed aplikacją kompozytu, oraz określenia wpływu tych metod na adhezję kompozytu do podłoża po procesie wypalenia.

8. Zbadania wpływu temperatury formowania się spieku na wytrzymałość warstwy srebrowej i jej adhezję.
9. Przeprowadzenie badań dotyczących wpływu parametrów procesu spiekania na wartość rezystancji układu zestyku, tym samym określenie okna technologicznego dla procesu spiekania warstw.
10. Zbadania wpływu wzrostu temperatury w warstwach srebrowych pod obciążeniem w układzie zestyku – przeprowadzenie badań termowizyjnych.
11. Wdrożenia przedmiotu badań do przemysłu, opracowania końcowych kart charakterystyki, tymczasowych warunków technicznych procesu wytwarzania oraz wewnętrznych norm kontroli jakości.

Powyższe badania i przeprowadzone prace pozwoliły na opracowanie w pełni użytecznego przemysłowo kompozytu do zastosowań w sektorze energetycznym oraz jego wdrożenie w produkcję szyno-torów prądowych.

Technologia ta stanowi zupełnie nowatorskie wykorzystanie procesów przemysłowego otrzymywania nanocząstek srebra w wyżej wspomnianym sektorze przemysłowym. Wytworzenie gotowego produktu w postaci kompozytu na bazie nanocząstek srebra oraz jego aplikacja i wypalanie bezpośrednio na terenie zakładów produkujących szynoprzewody znacząco przyspiesza proces produkcji. Niweluje potrzebę podwójnego transportu masywnych elementów szynotorów prądowych oraz ich elementów złączeniowych do galwanizerni, gdzie odbywa się nakładanie warstwy srebrowej za pomocą procesów elektrochemicznych. Dodatkowo zmniejsza to obciążenie środowiskowe generowane przez transport i same zakłady galwaniczne. Rozwiązanie to stanowić może konkurencyjne rozwiązanie sytuacji, która według doniesień literaturowych nie uległa zmianie od przeszło 100 lat.

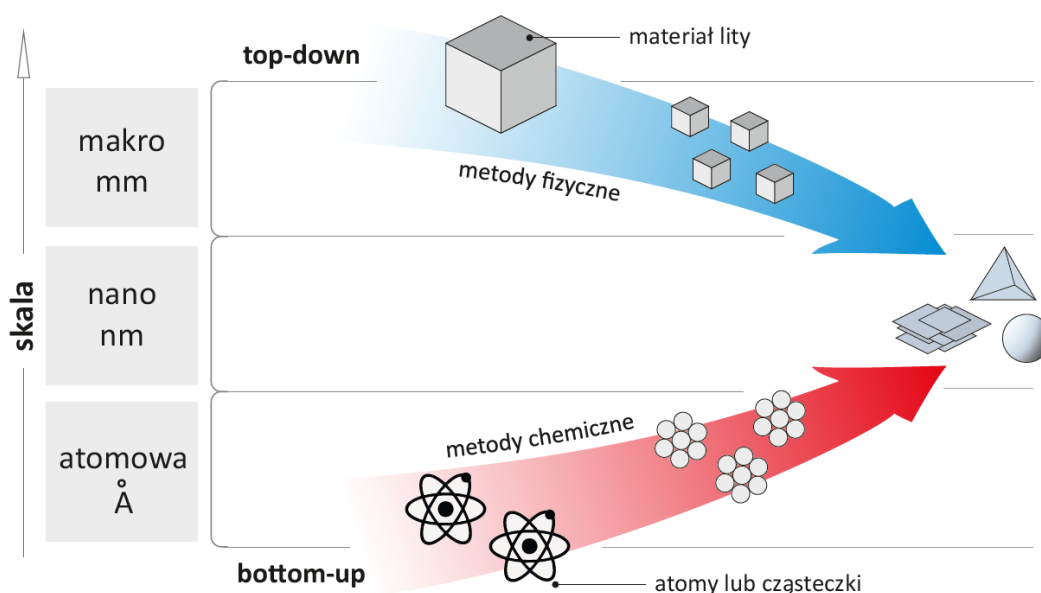
3. Metody wytwarzania i aplikacji nanoproszku srebra na podstawie analizy literaturowej

Jak wspomniano przedmiotem rozprawy doktorskiej jest opracowanie kompozytu srebrowego do aplikacji przemysłowej na aluminiowe i miedziane elementy zestykowe szynotorów prądowych. Główny element kompozytu stanowi faza funkcjonalna w postaci nanoproszku srebra, dlatego duża część prac badawczych skupiona była również na opracowaniu wielkoskalowej metody wytwarzania nanoproszku srebra. Jako materiał o nanometrycznych wymiarach posiada on duży potencjał badawczy, oraz aplikacyjny [31]. Nanomateriały, do których zaliczamy nanoproszek srebra znalazły również bardzo szerokie zastosowanie w takich dziedzinach nauki jak medycyna, farmacja, biotechnologia oraz pozostałe nauki o zdrowiu, inżynieria chemiczna i procesowa, chemia mikro i makromolekularna, elektronika wraz z tekstroniką oraz energetyka [32-36]. Dzięki swoim właściwościom, całkowicie odmiennym od materii w wymiarze mikrometrycznym, nanomateriały zaczęto wykorzystywać w codziennej pracy przemysłu elektroenergetycznego oraz elektronicznego. Zastosowanie znalazły tutaj cząstki metaliczne, wykazujące wysokie przewodnictwo elektryczne, wyraźnie niższą temperaturę formowania spieku metalicznego oraz dobrą adhezję i kohezję wytwarzanych powłok, warstw i ścieżek przewodzących [37]. Aluminium oraz miedź z których wykonane są szynotory prądowe, posiadają temperaturę topnienia odpowiednio około 660°C dla aluminium oraz około 1080°C dla miedzi. Szukając alternatywy do procesów galwanicznych z uwagi na wzmożone procesy utleniania w obecności podwyższonej temperatury wykazują trudność w powlekanii standardowymi procesami technicznymi z udziałem fazy mikrometrycznej srebra. Zastosowanie nanocząstek srebra w postaci kompozytu pozwala na wytwarzanie warstw srebrowych na tych podłożach, bez obawy o uszkodzenie materiału [38,39].

Nanocząsteczki wykazują niższą temperaturę spiekania w porównaniu do cząstek mikrometrycznych, co pozwala na aplikacje produktów na bazie nanoproszku srebra również na podłożach termicznie nieodpornych lub termicznie wrażliwych takich jak folie polimerowe, papier, drewno, tkaniny. Na szczególną zaś uwagę zasługują tak złożone aplikacje nanocząstek jak druk aerozolowy pozwalający wytwarzać połączenia w układach mikroelektronicznych [40] oraz wykorzystanie nanoproszku srebra jako alternatywa dla połączeń lutowanych [41], jako techniki wchodzące w skład zaawansowanej tekstroniki (eng. Wearable technology), elektroniki elastyczna (eng. Flexible electronics) [42,43].

3.1. Nanoproszek srebra – metody otrzymywania

Wiele zespołów badawczych z całego świata opracowało już różne metody otrzymywania nanocząstek srebra. Metody te można zgrubnie podzielić na procesy fizyczne i chemiczne. Trzecią, dodatkową grupą, są metody z tzw. zielonej strefy, wykorzystujące procesy biochemiczne z udziałem grzybów, bakterii czy innych jednostek wektorowych [44-48]. Schemat podstawowych metod wytwarzania przedstawić można na przykładzie układu top-down oraz bottom-up. W jednym z nich przechodzimy ze skali makro do skali nano, a w drugim wyjściowym wymiarem są struktury atomowe czy nawet subatomowe [49,50]. Schemat ten przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Graficzne przedstawienie modelu top-down i bottom-up.

3.1.1 Metody fizyczne

Metody fizyczne wytwarzania nanocząstek srebra opierają się głównie na procesach redukcji z fazy stałej lub aerozolu oraz kondensacji fizycznej. W przypadku stosowania tych metod minimalizowany jest efekt nadmiernego zanieczyszczenia otrzymywanego materiału rozpuszczalnikiem stosowanym w procesach syntezy chemicznej. Dużą zaletą procesów fizycznych pozyskiwania nanocząstek srebra jest jednorodny rozkład jego uziarnienia [44]. Mimo, że procesy te nierzadko wymagają urządzeń wielkogabarytowych do ich przeprowadzenia, to nieustanny rozwój technologii pozwala na odejście od wielkich pieców

rurowych, co zresztą uwidocznione jest podczas badań własnych przeprowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej. Jednak jak słusznie zauważył zespół badawczy kierowany przez Jae Hee Jung [45] wymagany jest wydłużony czas stabilizacji temperaturowej poprzedzający prawidłowy proces redukcji. Prócz procesów ablacji laserowej w atmosferze gazowej z wykorzystaniem laserowych źródeł mocy wytwarzanie nanocząstek prowadzić można przez ablację laserową materiałów sypkich zawieszonych w roztworze [51]. Skuteczność ablacji i charakterystyka wytwarzanych nanocząsteczek srebra zależą od wielu parametrów, w tym długości fali lasera uderzającego w metalowy cel, czasu trwania impulsów lasera oraz samą specyfikę ośrodka ciekłego w którym zanurzony jest materiał ablowany [44-47,49]. Innymi stosowanymi metodami otrzymywania cząstek nanometrycznych są procesy redukcji termicznej prekursora. Najczęściej redukcji termicznej w obecności gazu osłonowego poddawane są tzw. prekursory – związki kompleksowe lub sole metali, z których poprzez rozszczepienie wiązań strukturalnych otrzymywane są nanocząsteczki w osnowie stanowiącej pozostałość organiczną kompleksu. Jest to bardzo stabilna forma cząsteczkowa z uwagi na stabilizację oraz izolację wpływu środowiska, dodatkowo wspomaga ona dyspersję cząsteczkową w zawiesinach aplikacyjnych [52-54]. Prócz jednorodnego rozkładu ziaren czy wysokiej czystości otrzymywanego materiału [55] metody fizyczne pozwalają na większą dowolność w procesie skalowania otrzymywania nanocząstek metalicznych, w szczególności srebra. Wobec braku wymogów utrzymania tendencji wzrostowej objętości medium oraz zapewnienia odpowiedniej wielkości zbiorników reakcyjnych metody te wykazują znaczny potencjał wdrożeniowy i przemysłowy [56].

3.1.2 Metody chemiczne

Metody te należą do najpopularniejszych jeżeli chodzi o syntezę nanocząstek, w szczególności nanocząstek srebra. Główną metodą wykorzystywaną w procesach chemicznych jest synteza chemiczna polegająca na redukcji jonów srebra organicznymi lub nieorganicznymi środkami redukcyjnymi i powolne ich zagregowanie w większe konglomeraty, przechodząc tym samym z fazy jonowej w fazę nanometryczną. Standardowo stosowane są takie reduktory jak cytrynian sodu, borowodorek sodu, sole askorbinianu, wodór pierwiastkowy, odczynnik Tollensa, DMF czy poliglikol etylenowy. Jony srebra pochodzące od tzw. prekursora (najczęściej jest to azotan V srebra) w obecności środków redukcyjnych poprzez oddziaływania między sobą prowadzą do tworzenia się srebra metalicznego w postaci

nano. Roztwory zawierające rozproszone, niepołączone ze sobą nanocząstki w medium matrycowym (najczęściej woda) nazywamy roztworami koloidalnych [57-59]. Wymogiem w przypadku stosowania metod chemicznych jest współobecność oprócz reduktora również środka stabilizującego dyspersyjność całego układu koloidowego. Brak stabilizatorów prowadzi do nadmiernej aglomeracji cząsteczek i utworzenie struktur znacznie większych niż nano [60]. Standardowo stosowanymi stabilizatorami są związki zawierające grupę tiolową, aminy, kwasy tłuszczowe, alkohole oraz związki polimerowe (dla przykładu poliwinylpirolidon) [61]. Prócz zabezpieczenia przed nadmierną agregacją chronią one cząsteczki srebra także przed sedymentacją utrzymując stabilność całego układu [44].

Prócz środków redukujących, które wywołują skuteczną agregację form jonowych, zastosować można również podwyższoną temperaturę jako czynnik wymuszający zarodkowanie pojedynczego nanoziarna. Roztwór jonów srebra w obecności medium przy podwyższonej temperaturze zaczyna samoczynnie wymuszać zarodkowanie metalu, w krótkim czasie zapewniając wytwarzanie nanocząstek srebra o mniejszym rozmiarze i węższym rozkładzie wielkości [62]. Nanocząstki srebra o jednolitym uziarnieniu i kontrolowanej wielkości zsyntetyzować można również przy użyciu układu mikroemulsyjnego. Specyficzność tej metody oparta jest na dwufazowym układzie wodno-organicznym. Wstępny proces rozdzielenia prekursora jonów srebra oraz ośrodka redukcyjnego odbywa się w dwóch mieszających się ze sobą fazach. Mieszanie tych dwóch faz na drodze emulgacji doprowadza do połączenia się donora jonowego oraz substancji redukującej. Intensywność tego procesu ma rzeczywisty wpływ na szybkość redukcji. Nanocząsteczki powstałe na granicy faz układu emulsyjnego są ustabilizowane dzięki pokryciu ich powierzchni stabilizatorem występującym w niepolarnym środowisku organicznym oraz przenoszeniu ich na powrót do ośrodka polarnego na drodze transportu międzyfazowego. Największą wadą takiego układu jest stosowanie wysoce szkodliwych rozpuszczalników organicznych. Powoduje to konieczność usunięcia ich z produktu końcowego [63].

3.2. Przegląd metod aplikacyjnych kompozytu na bazie nanocząstek srebra

Analizując założony cel pracy badawczej, oraz biorąc pod uwagę przemysłowy charakter rozprawy doktorskiej skupiono się na metodach aplikacyjnych kompozytu srebrowego, które posiadały wielkoskalowy potencjał wdrożeniowy. Obie wybrane techniki aplikacyjne spełniają wymóg kompatybilności technologicznej z formą kompozytu srebrowego w postaci pasty lub

bardziej płynnej farby, mogą być również w pełni poddane procesom skalowania lub udoskonalania na poziomie inżynierskim w razie potrzeby dalszych prac badawczych czy rozwojowych. Pierwszą z nich jest metoda tradycyjnego druku sitowego przy użyciu urządzeń tzw. drukarskich, drugą natomiast jest natrysk aerodynamiczny – zwany również pneumatycznym, z wykorzystaniem urządzeń do wielkoformatowego malowania natryskowego w postaci pistoletów i aerografów natryskowych. Obie metody zakładają pełen transfer nanocząstek w specjalnej kompozycji nośników, plastyfikatorów i medium na powierzchnię docelową [64,65]. Druk sitowy z uwagi na powtarzalność seryjną i możliwość uzyskania skomplikowanych wzorów srebrzych znalazł zastosowanie przy wytwarzaniu ścieżek i kontaktów przewodzących stosowanych w przemyśle elektronicznym [66,67]. Metody natrysku mogą zostać wykorzystane do formowania znacznie większych powierzchni warstw na elementach o dużej objętości. Zaletę tę wykorzystano przy wielkoformatowych aplikacjach na elementach zestykowych torów prądowych. Zarówno technika sitodruku jak i natrysku aerodynamicznego zaliczane są do technologii wytwarzania materiałów grubowarstwowych oraz stanowią element technologii dobrze poznanej i rozwiniętej. W przeciwieństwie do metod cienkowarstwowych – napyłania czy osadzania z różnych faz na materiał bazowy, których stosowanie wiąże się z wysokim nakładem kosztów eksploatacyjnych i materiałowych, techniki druku sitowego oraz natrysku aerodynamicznego są relatywnie tanie, dlatego też ich użyteczność poparta jest aspektami ekonomicznymi w kontekście wykorzystania przemysłowego.

4. Opracowanie wielkoskalowej technologii wytwarzania nanoproszku srebra

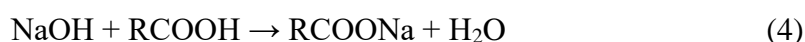
Biorąc pod uwagę analizę literaturową procesów wytwarzania nanoproszku srebra oraz mając na uwadze wdrożeniowy charakter rozprawy doktorskiej postanowiono skupić się na fizycznych metodach pozyskiwania nanocząstek srebra, które pozwalają przeprowadzić proces przeskalowania technologii wytwarzania, tak aby proces mógł zostać zaimplementowany w standardowej produkcji zakładu przemysłowego.

W ramach badań nad opracowaniem wielkoskalowej metody wytwarzania nanoproszku srebra metodą termicznej redukcji prekursora, po badaniach wstępnych wyselekcjonowano 5 wyższych kwasów karboksylowych, kwas stearynowy, kwas palmitynowy, kwas laurynowy, kwas kaprylowy i kwas pelargonowy, które zostały użyte do wytworzenia potencjalnych prekursorów nanoproszku srebra [68-70]. Wyższe kwasy karboksylowe z uwagi na posiadaną grupę -COOH zdolne są do wytwarzania soli metali podczas reakcji strącania. Nie ulegają dysocjacji w roztworach wodnych, dodatkowo tworzą one sole srebrne, które są nierozpuszczalne w wodzie [71,72].

4.1. Wytwarzanie prekursorów nanoproszku srebra

4.1.1. Charakterystyka prekursorów nanoproszku srebra

Pierwszym etapem w procesie syntezy prekursora nanoproszku srebra było wytworzenie soli metalu rozpuszczalnej w wodzie, dlatego też przeprowadzono reakcję mocnej zasady ze słabym kwasem jakim jest wyższy kwas karboksylowy, w myśl poniższego równania reakcji schematycznej [73,74]:

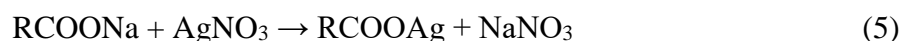


gdzie: Na – sód, OH – grupa wodorotlenowa, R – grupa węglowodorowa, COOH – grupa karboksylowa, H₂O – woda.

Z 1 mola NaOH otrzymano 1 mol soli sodowej, odpowiedniej dla grupy węglowodorowej odpowiednich kwasów karboksylowych, łatwo rozpuszczalnej w wodzie. Aby zapewnić odpowiednie środowisko syntezy oraz prawidłowe rozpuszczenie kwasu tłuszczowego reakcję

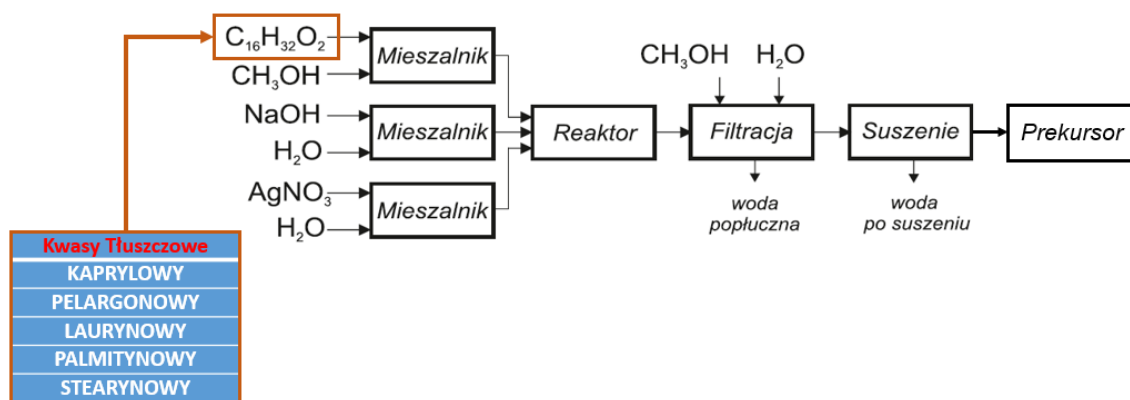
prowadzono z dodatkiem alkoholu metylowego. Następnie mieszanina reakcyjna była ogrzewana, tak aby rozpuścić sól sodową kwasu karboksylowego i przeprowadzić drugi etap procesu syntezy prekursora. Podczas badań wstępnym określono, że najbardziej optymalną temperaturą dla tego etapu procesu jest 72°C.

Do ogrzanego roztworu RCOONa wprowadzono jony Ag^+ pochodzące z azotanu V srebra, następnie podczas mieszania przeprowadzono reakcję wymiany jonowej pomiędzy jonami Ag^+ oraz Na^+ dodając roztwór wodny AgNO_3 , tak aby strącić nierozpuszczalną w wodzie sól srebrową. Reakcja przebiega następująco:



Całość przesączono przy użyciu lejka Schota o spieku G5, a otrzymany osad przepłukano 2-krotnie wodą DI oraz 1-krotnie alkoholem metylowym celem usunięcia nieprzereagowanych substratów reakcji. Liczbę płukań określono na podstawie wstępnych badań podstawowych [75].

Na rysunku 10. zobrazowano schemat przebiegu reakcji chemicznych i czynności towarzyszących celem otrzymania materiału bazowego do rozkładu termicznego.



Rys.10. Schemat wytwarzania prekursora nanoproszku srebra.

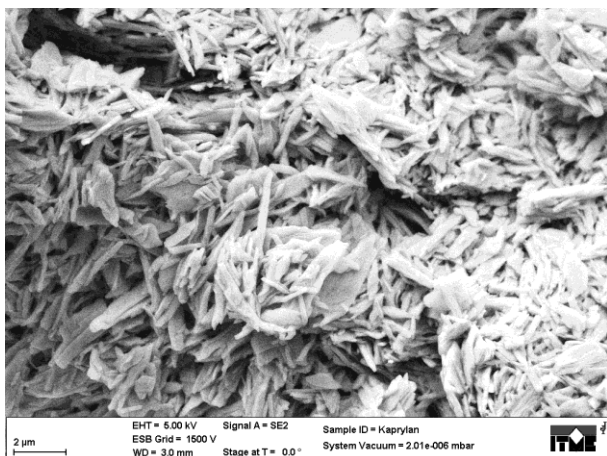
W Tabeli 1. przedstawiono podstawową charakterystykę fizykochemiczną wybranych kwasów tłuszczowych. Długość łańcucha węglowego wykazuje wyraźną korelację z obliczoną zawartością srebra, które tworzy związki soli według opisanych wcześniej etapów reakcji.

Tab.1. Długość łańcucha węglowego wybranych wyższych kwasów tłuszczowych oraz obliczeniowa zawartość srebra w ich solach.

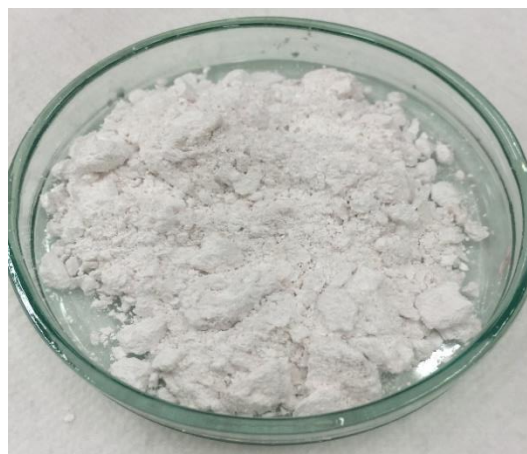
Nomenklatura systematyczna	Liczba atomów węgla w łańcuchu	Obliczona zawartość srebra związkach soli srebra [%]
Kwas oktanowy (kaprylowy)	C8	43
Kwas nonanowy (pelargonowy)	C9	41
Kwas dodekanowy (laurynowy)	C12	35
Kwas heksadekanowy (palmitynowy)	C16	30
Kwas oktadekanowy (stearynowy)	C18	28

4.1.2. Wpływ parametrów procesu wytwarzania na jakość otrzymanych prekursorów

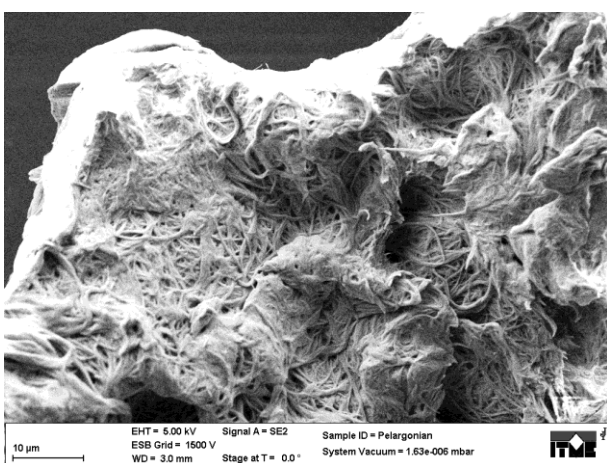
Otrzymany przesącz poreakcyjny każdorazowo poddawano suszeniu w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez okres 48 godzin tak, aby pozbyć się pozostałości wody i alkoholu metylowego. Otrzymane prekursory poddano obrazowaniu SEM [75-77]. Próbki nanoszono na aluminiowe stoliki i napyłano czystą fazę srebrową. Wyniki obrazowania przedstawiono na rysunkach 11-15, natomiast wygląd prekursorów w skali makroskopowej przedstawiono na rysunkach 11a-15a.



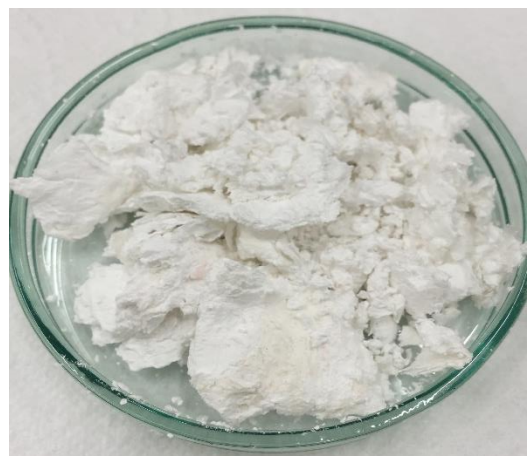
Rys. 11. Obraz SEM prekursora – kaprylan srebra.



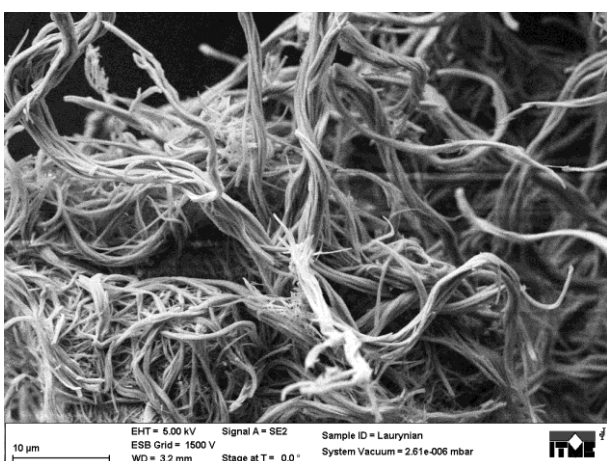
Rys. 11a. Zdjęcie prekursora – kaprylan srebra.



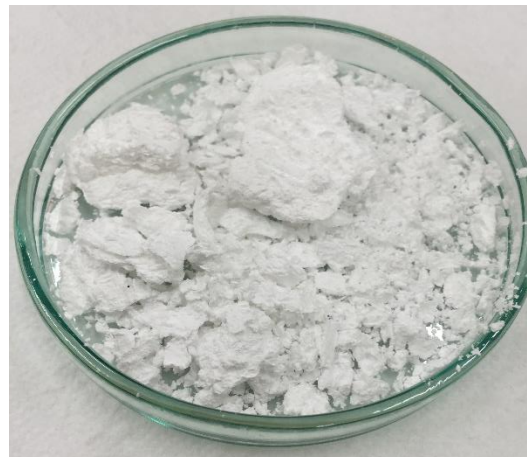
Rys. 12. Obraz SEM prekursora – pelargonian srebra.



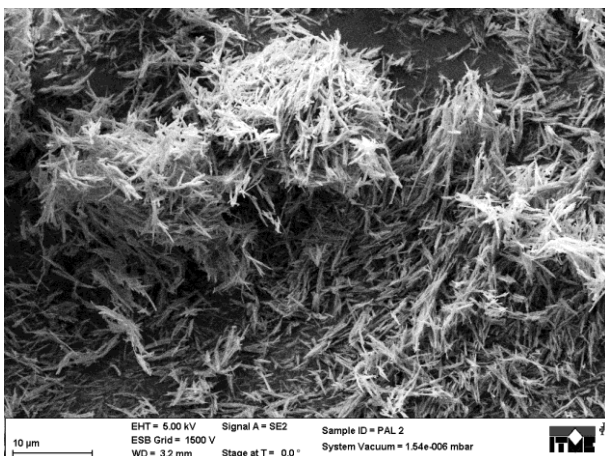
Rys. 12a. Zdjęcie prekursora – pelargonian srebra.



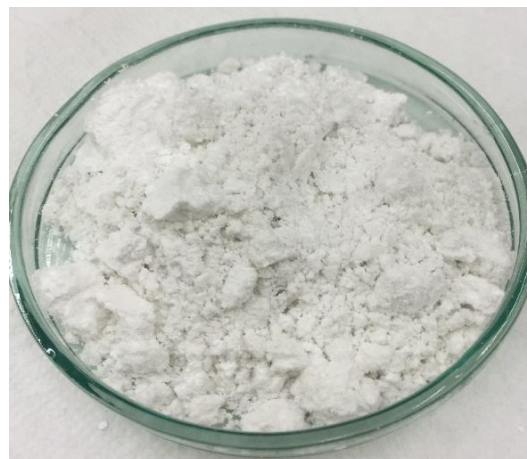
Rys. 13. Obraz SEM prekursora – laurynian srebra.



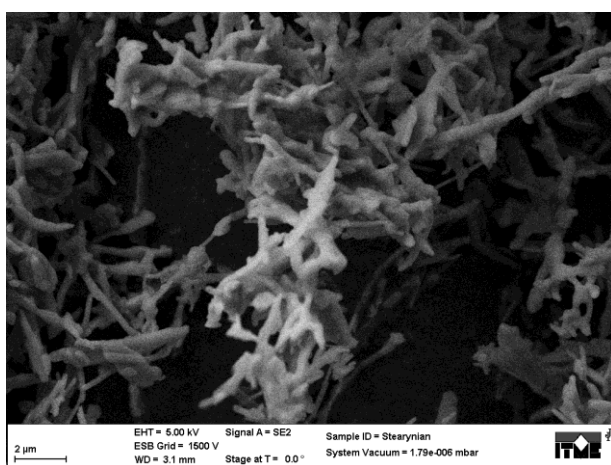
Rys. 13a. Zdjęcie prekursora – laurynian srebra.



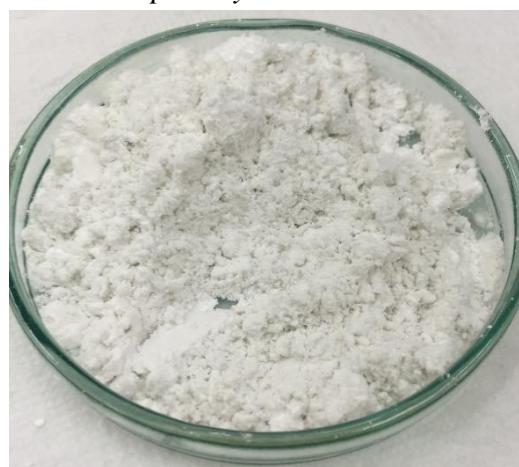
Rys. 14. Obraz SEM prekursora – palmitynian srebra.



Rys. 14a. Zdjęcie prekursora – palmitynian srebra.

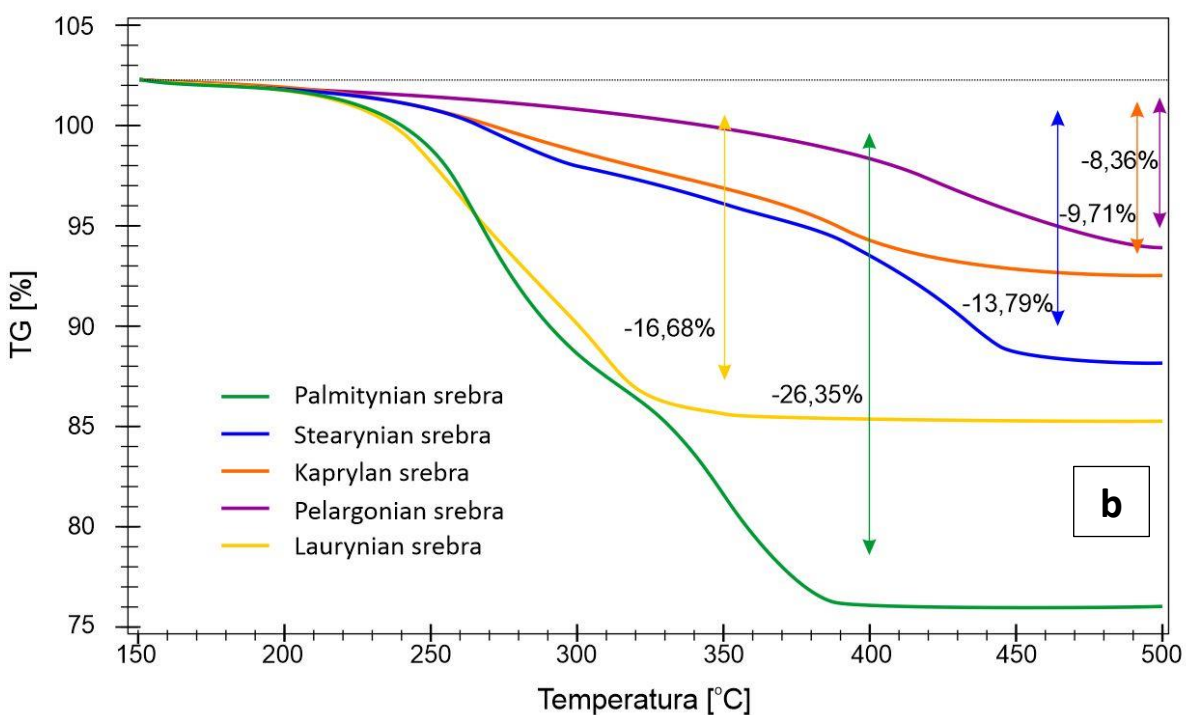
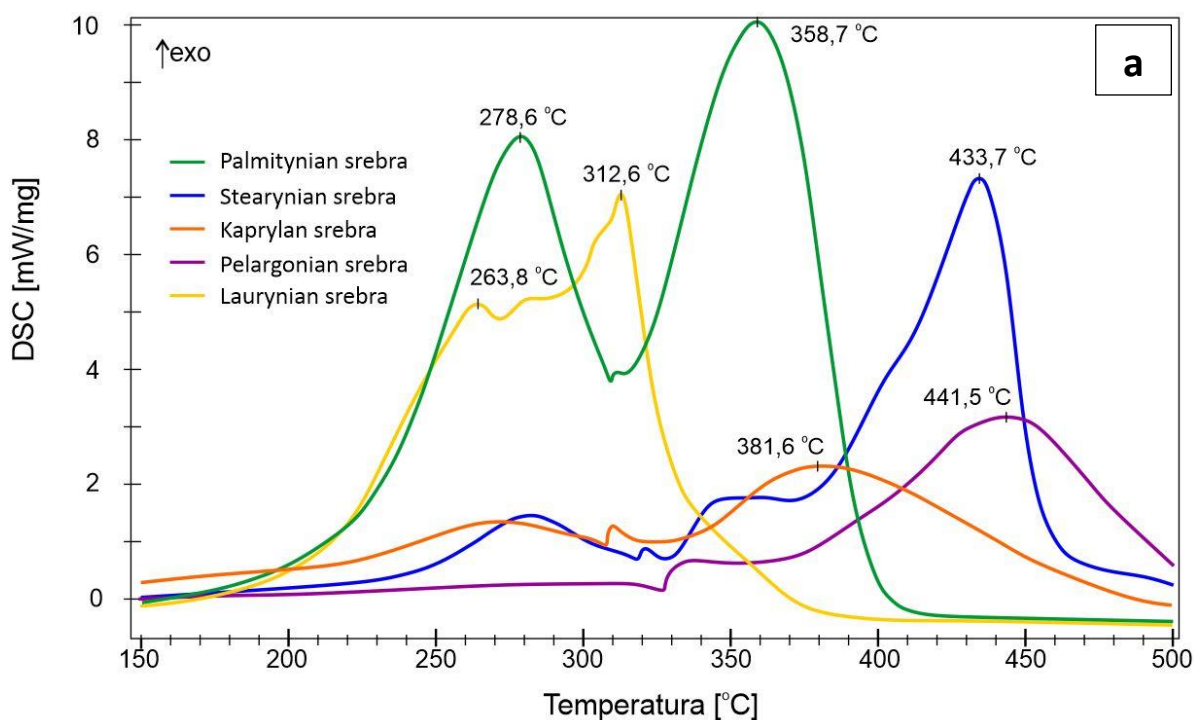


Rys. 15. Obraz SEM prekursora – stearynian srebra.



Rys. 15a. Zdjęcie prekursora – stearynian srebra.

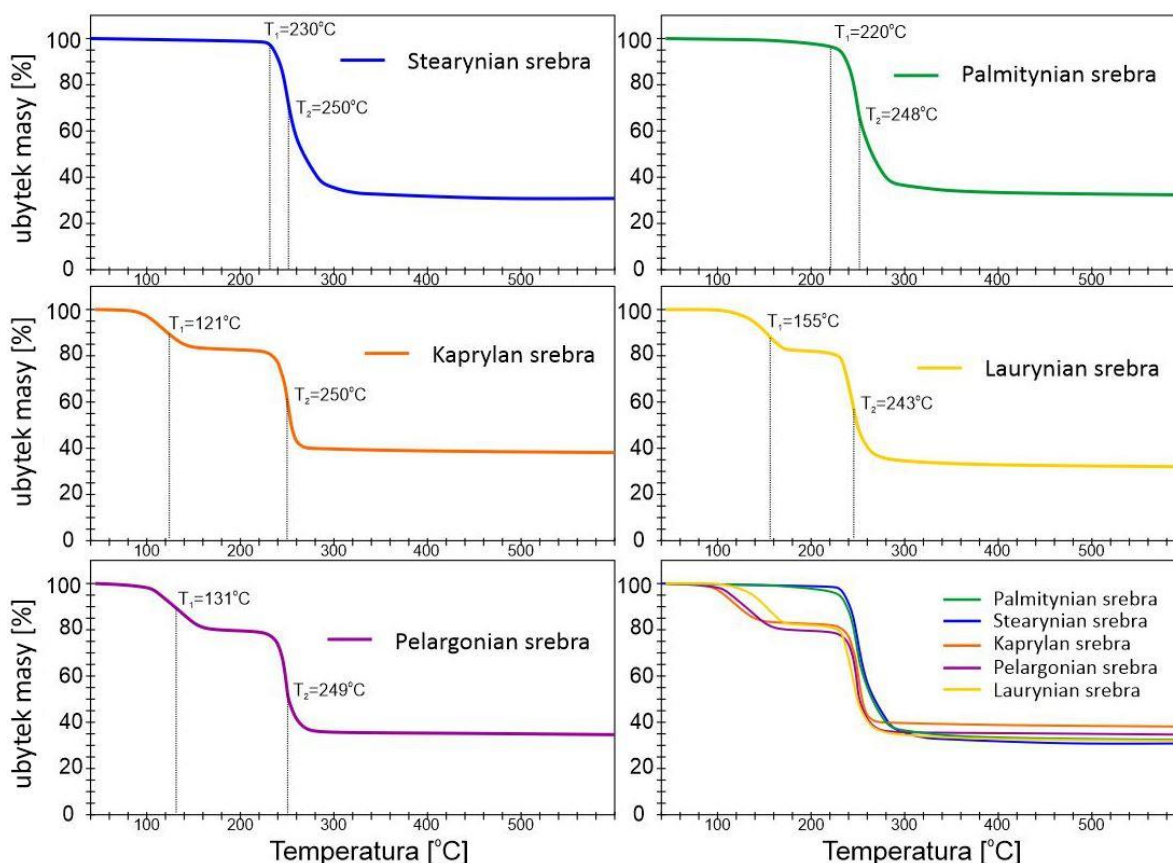
Aby zbadać wpływ liczby płukań prekursora, które założono w fazie wytwarzania, otrzymane próbki produktów syntezy soli srebrowych wybranych kwasów tłuszczowych poddano badaniom termogravimetrycznym w układzie połączonych technik jednoczesnych przy użyciu symultanicznego analizatora termicznego, łączącego pomiary kalorymetryczne i termogravimetryczne DSC-TG (urządzenie typu STA 449 F1 Jupiter firmy Netzch) [78,79]. Próbkę były grzane ze stałą szybkością 10°C/min od temperatury pokojowej do 500°C w atmosferze tlenu. Uzyskane wyniki zestawiono na rysunkach 16 a i b.



Rys. 16. Wynik analizy DSC – **A** i TG – **B** produktów rozkładu; kaprylanu srebra, pelargonianu srebra, laurynianu srebra, palmitynianu srebra, stearynianu srebra.

Analiza wykazała, iż próbki znacznie różnią się między sobą. Największy ubytek masy został zaobserwowany podczas redukcji termicznej palmitynianu srebra. Fluktuacje ubytku masy obserwowane na rysunku 16 B można tłumaczyć przez niecałkowitym rozkład wyjściowego

związku oraz niedostatecznym odmyciem pozostałości organicznych w ostatnim etapie przygotowania prekursora. Jest to niekorzystne zjawisko z uwagi na sterowalność i powtarzalność procesu. Krzywe termograwimetryczne nachylone były jedynie pod lekkim kątem względem wartości początkowych, co ukazuje słaby charakter przemian termicznych. Na uwagę zasługuje fakt, iż próbki palmitynianu srebra oraz laurynianu srebra na krzywej DSC (Rys.16A) wykazują wyraźne dwa piki, podczas gdy w pozostałych przypadkach wcześniejszy efekt termiczny został wytłumiony. Może to wszystko wskazywać na szczególną podatność tych soli srebrowych na proces odmywania organicznych pozostałości poreakcyjnych. Po analizie wyników wykonano ponownie syntezę metaloorganiczną wszystkich pięciu prekursorów nanoproszku srebra. Podczas końcowego etapu produkcji prekursora zmieniono krotność płukania wodą DI z 2 na 3 płukania oraz metanolem z 1 na 2 płukania. Próbki poddano ponownym badaniom termograwimetrycznym przy użyciu urządzenia typu Pyris 1 TGA (TL 8000, Perkin Elmer) [80]. Utrata masy mierzona była z szybkością nagrzewania $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ od 30 do 600°C , w atmosferze azotu (z szybkością przepływu gazu 30 ml/min.) Wyniki przedstawiono na rysunku 17.



Rys. 17. Krzywe TG soli srebra: stearynian srebra, palmitynian srebra, kaprylan srebra, laurynian srebra, pelargonian srebra.

Analiza nowych wyników uzyskanych po wprowadzeniu zmiennych w postaci zwiększonej liczby płukań prekursora, ukazała różnice w rozkładzie krzywych termogravimetrycznych. Ubytki masowe części organicznych we wszystkich przypadkach oscylowały w okolicach 60%. We wszystkich przypadkach temperatura początku rozkładu różniła się znacząco, natomiast temperatura końcowej fazy rozkładu była zbliżona. Wszystkie krzywe termogravimetryczne charakteryzowały się mocnym spadkiem względem wartości początkowych. Profil rozkładu ubytku masy prekursorów nanoproszku srebra widoczny na rysunku 16B dla każdej soli srebrowej uwidaczniał inny przebieg krzywej termogravimetrycznej względem ubytku masy i temperatury w stosunku do przebiegu rozkładu widocznym na rysunku 17. Wprowadzenie zmiennej w postaci zwiększenia liczby płukań, które spowodowało odmycie zbędnej części organicznej, zmieniło charakter przebiegu krzywej termogravimetrycznej, zmniejszając zakres przedziału temperatury rozkładu termicznego prekursorów względem poprzedniego pomiaru próbek odmytych jedynie 2-krotnie wodą DI oraz 1-krotnie metanolem.

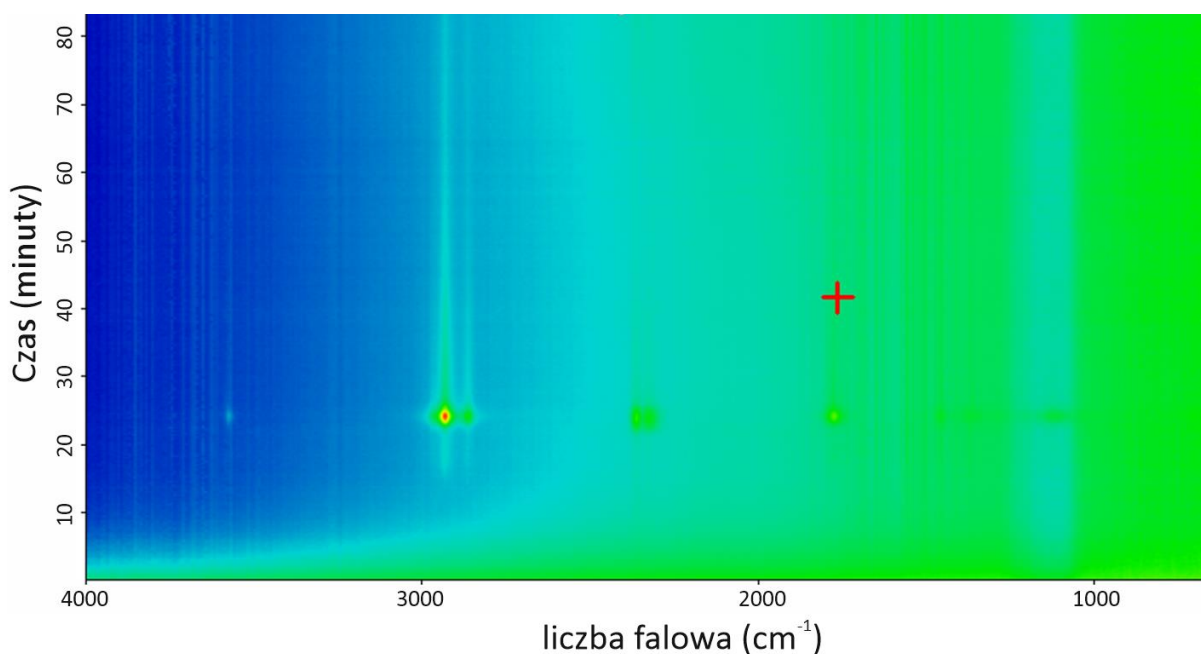
Dokładny opis charakterystyki przebiegu reakcji termicznej redukcji z uwzględnieniem przedziałów temperaturowych, w których reakcja termiczna zachodziła intensywnie przedstawiono poniżej:

- kaprylan srebra: 121–250°C z wtórnym załamaniem krzywej TG w okolicach 240°C. Przy 260°C następuje wypłaszczenie krzywej;
- pelargonian srebra: 131-249°C z wtórnym załamaniem krzywej TG w okolicach 240°C. Przy 260°C następuje wypłaszczenie krzywej;
- laurynian srebra: 155-243°C z wtórnym załamaniem krzywej TG w okolicach 240°C. Przy 260°C następuje wypłaszczenie krzywej;
- palmitynian srebra: 220-248°C bez wtórnego załamania krzywej TG. Przy 280°C następuje wypłaszczenie krzywej;
- stearynian srebra: 230-250°C bez wtórnego załamania krzywej TG. Przy 280°C następuje wypłaszczenie krzywej.

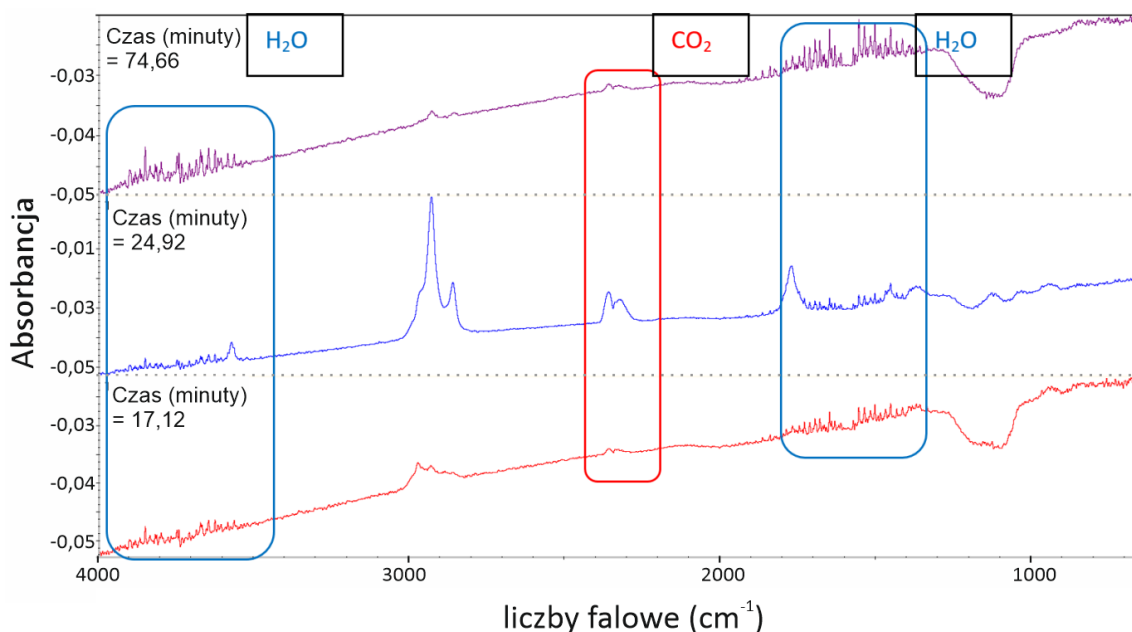
Wyniki badania określającego wpływ zwiększenia liczby płukań prekursora w ostatnim etapie wytwarzania wskazują na wyraźną korelację zawyżonej zawartości fazy organicznej na kinetykę rozkładu prekursorów. Przedział temperatury rozkładu prekursorów przed wprowadzeniem dodatkowej liczby płukań był większy w stosunku do przedziału rozkładu po wprowadzeniu dodatkowej liczby płukań, co wpływać może negatywnie na stabilność i kontrolowalność procesu redukcji. Początkowa i końcowa temperatura rozkładu uległa

przesunięciu, pozwoliło to przeprowadzić proces redukcji termicznej prekursorów w znacznie niższej temperaturze, co jest zjawiskiem korzystnym.

Aby dokładniej zbadać charakter reakcji termicznej redukcji prekursora wykonano badanie FTIR. Badaniu poddano najbardziej obiecujący z prekursorów srebra - palmitynian srebra, który charakteryzował się we wcześniejszych badaniach wąskim przedziałem temperatury redukcji oraz wysokim spadkiem fazy organicznej podczas tego procesu. Metoda FTIR polega na oświetlaniu jednoczesnym badanej próbki wiązką w całym zakresie IR. Dochodzi do zjawiska interferencji z wiązką, która nie przeszła przez próbkę, natomiast widmo otrzymywane jest poprzez transformację Fouriera zarejestrowanego widma interferencyjnego. Oznaczenie te miało na celu zbadanie obecności charakterystycznych załamień krzywej termogravimetrycznej w środkowych przedziałach temperatury pojawiających się podczas badania TG [81,82]. Widma FTIR w fazie gazowej zarejestrowano przy użyciu spektrometru Nicolet 6700. Widma wykonano z rozdzielczością 4 cm^{-1} , każde widmo uśredniane było z 16 skanów. Temperatura kuwety przepływowej wynosiła 250°C , temperatura linii połączeniowej 240°C . Analiza termogravimetryczna została wykonana za pomocą TA Instruments TGA Q500.

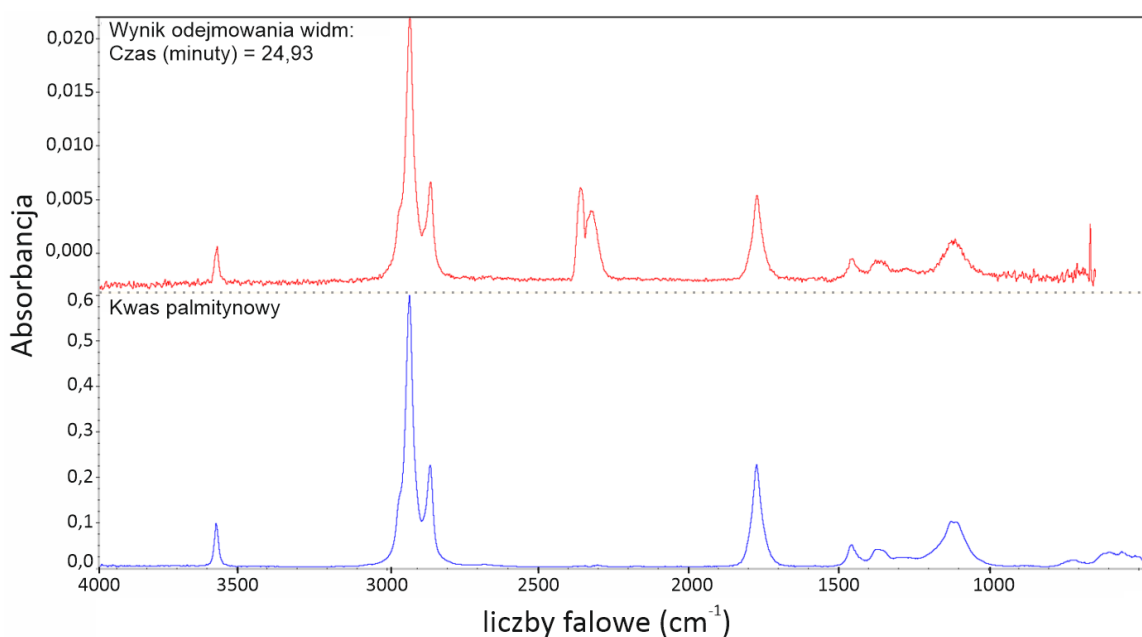


Rys. 18. Widmo IR palmitynianu srebra. Grzanie $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do 227°C , grzanie $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do 240°C , wygrzewanie 60 minut.

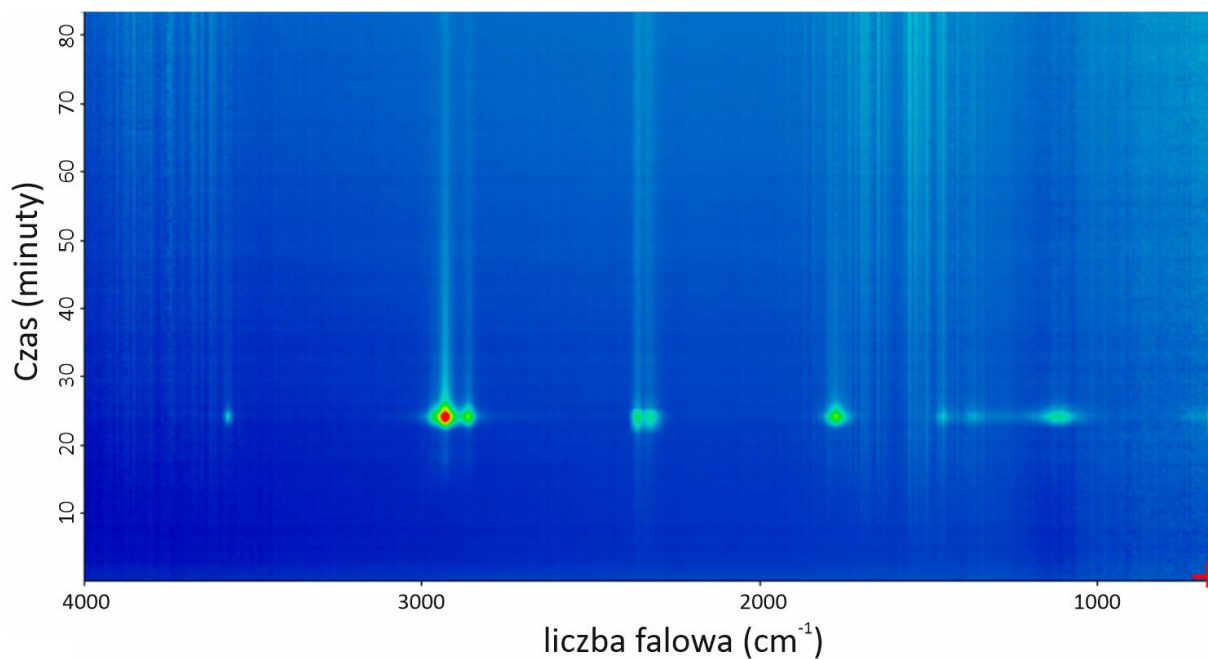


Rys. 19. Widma produktów degradacji dla czasu 17 minut, 25 minut i 75 minut. Na widmach zaznaczono zakresy spektralne odpowiadające drganiom CO_2 i H_2O .

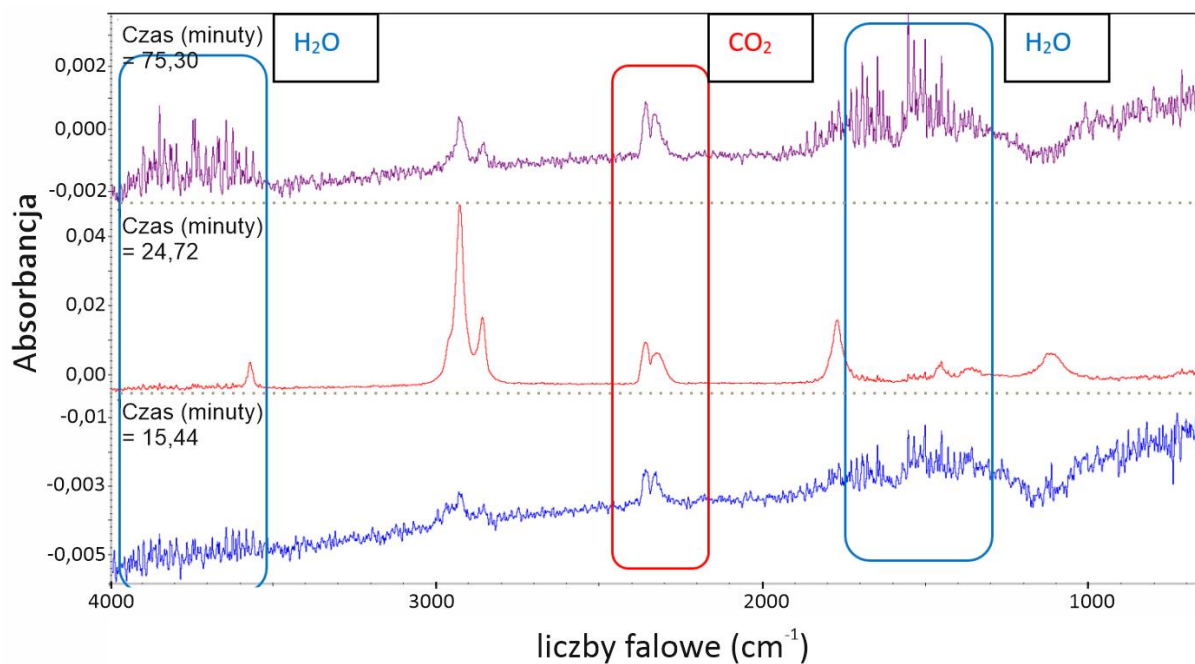
W analizowanym zakresie temperatur ($20\text{--}240^\circ\text{C}$) w procesie rozkładu występują dwa główne etapy. Do temperatury 200°C jedynymi produktami rozkładu są CO_2 i H_2O . W zakresie $200\text{--}240^\circ\text{C}$ na termogramie obserwuje się znaczną utratę masy względem poprzedniej fazy. Produktami rozkładu w tym zakresie są CO_2 , H_2O i kwas palmitynowy. Przedstawione na rysunku 18. widmo różnicowe odpowiada ściśle widmu kwasu palmitynowego; pasma przy 2363 i 2329 cm^{-1} pochodzą od dwutlenku węgla.



Rys. 20. Porównanie widma różnicowego widm zarejestrowanych w 25 i 17 minucie pomiaru (linia czerwona) oraz widma kwasu palmitynowego (linia niebieska).



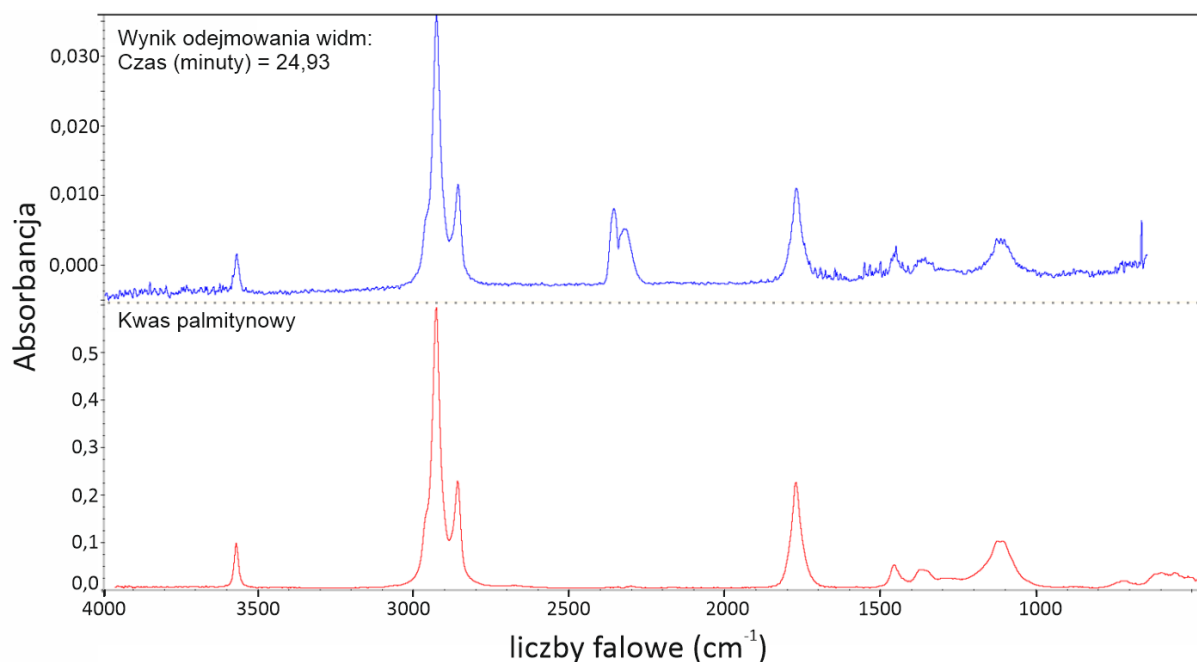
Rys. 21. Widmo IR palmitynianu srebra. Grzanie 10°C/min do 230°C, grzanie 5 °C/min do 243°C, wygrzewanie 60 minut.



Rys. 22. Widma produktów degradacji dla czasu 15, 25 i 75 minut. Na widmach zaznaczono zakresy spektralne odpowiadające drganiom CO₂ i H₂O.

W analizowanym zakresie temperatur (215-247°C) na termogramie obserwuje się znaczną utratę masy. Głównym produktem rozkładu w tym zakresie jest kwas palmitynowy, dodatkowo

CO₂ i H₂O. Przedstawione na rysunku 21. widmo różnicowe odpowiada ściśle widmu kwasu palmitynowego: pasma przy 2363 i 2329cm⁻¹ pochodzą od dwutlenku węgla.

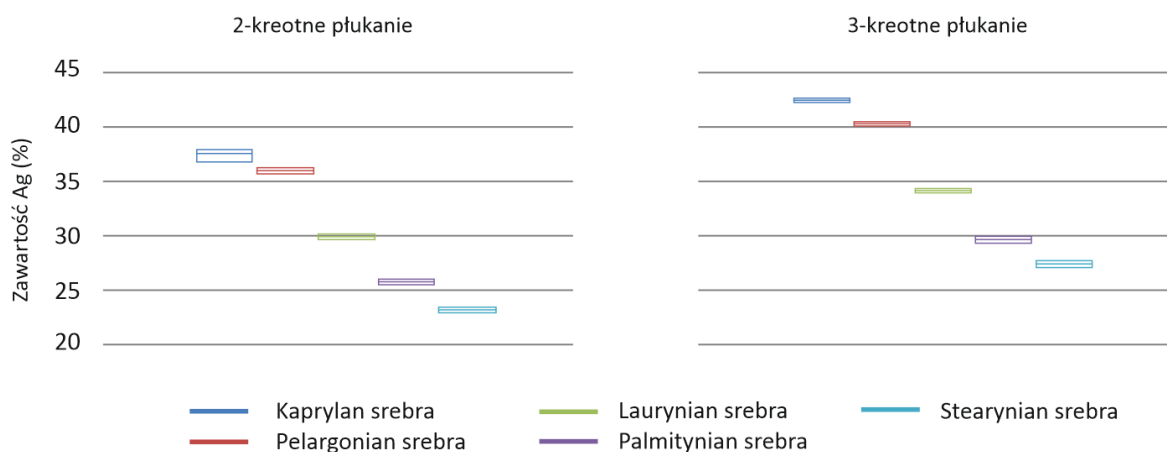


Rys. 23. Porównanie widma różnicowego widm zarejestrowanych w 25 i 15 minucie pomiaru (linia niebieska) oraz widma kwasu palmitynowego (linia czerwona).

Proces wytwarzania prekursora nanoproszku srebra ma charakter syntezy metaloorganicznej. Jak opisano we wstępie do Rozdziału 4. w pierwszej fazie występuje reakcja zmydlania, później zaś wymiana jonowa. Na obie te reakcje wpływ może mieć czystość medium, w którym zachodzi reakcja. Z tego powodu wykonano dodatkowe oznaczenie ogólnej zawartości srebra w prekursorach, aby zbadać wpływ konduktywności medium na ogólną zawartość srebra w prekursorze, oraz wpływ liczby płukań procesowych prekursorów w ostatniej fazie na zawartość procentową srebra. Zawartość srebra metalicznego potraktowano jako część mineralną – niepalną. Reszta soli srebrowej kwasu tłuszczowego opiera swoją budowę na łańcuchu węglowym – części palnej, organicznej, dlatego też wykorzystano tę zależność do wykonania oznaczenia traktując zawartość srebra jako część fazy niepalnej wg. PN-Z-15008-03:1993 [83].

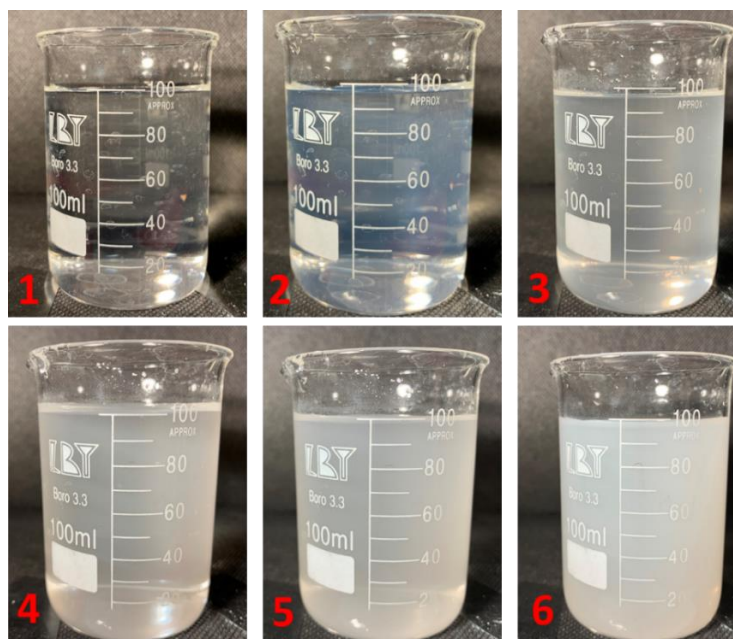
Wyniki wpływu liczby płukań wodą DI i alkoholem przedstawiono na rysunku 24. Próbkę płukaną były 2-krotnie wodą DI i 1-krotnie alkoholem metylovym oraz 3-krotnie wodą DI i 2-krotnie alkoholem metylovym. Oznaczenie srebra wykonano poprzez naważenie do 3 kolejnych tygli zbliżonej ilości każdego z prekursorów z dokładnością do 0,0001 g. oraz

poddano spopieleniu w atmosferze powietrza w temperaturze 815°C przez okres 90 minut. Następnie tygle zważono i wyliczono procentową zawartość substancji niepalnych, które w tej temperaturze nie uległy spalaniu. Biorąc pod uwagę całość reakcji syntezy produktem reakcji spalania w tym oznaczeniu powinno być czyste srebro, którego temperatura topnienia wynosi ponad 970°C.

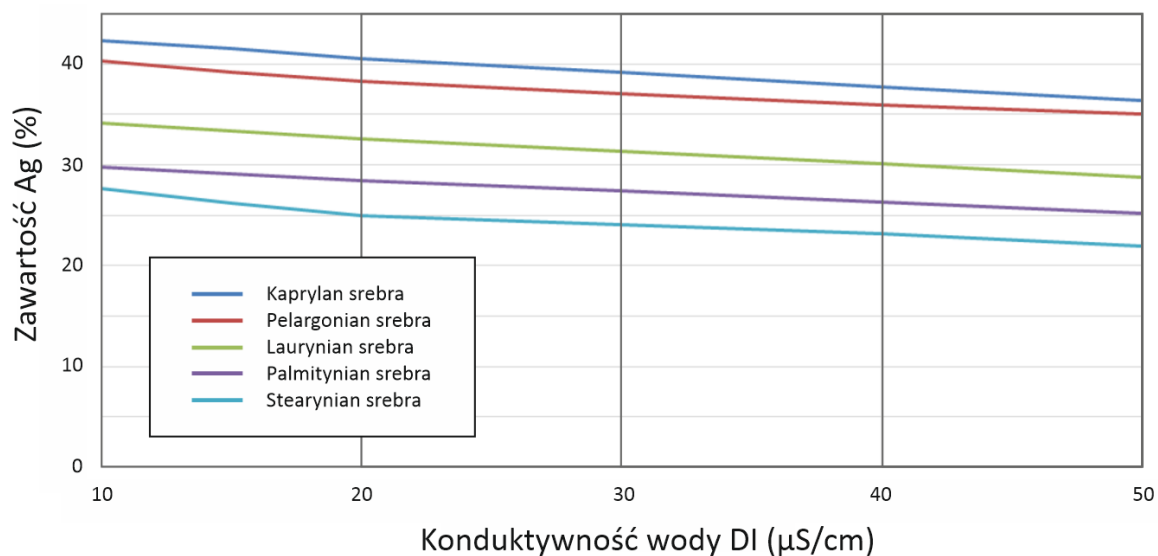


Rys. 24. Wpływ ilości płukania prekursora na zawartość srebra w prekursorach nanoproszku srebra.

Oznaczenie wpływu konduktywności wody DI użytej do procesu syntezy prekursorów wykonano poprzez rozpuszczenie 1,73g AgNO_3 w 100 ml wody demineralizowanej o różnej konduktywności. Następnie z każdej próbki przygotowano finalny prekursor bazujący odpowiednio na kwasie kaprylowym, pelargonowym, laurynowym, palmitynowym oraz stearynowym. Na rysunku 25. przedstawiono stopień zmętnienia mieszaniny AgNO_3 w wodzie DI w zależności od zanieczyszczeń mineralnych wpływających na jej konduktywność. Otrzymane w ten sposób prekursory poddawano próbie oznaczenia substancji części palnych i niepalnych w sposób identyczny jak w przypadku oznaczania zawartości w prekursorach w zależności od ilości płukania końcowych. Następnie obliczono procentową zawartość srebra w końcowym produkcie syntezy, a wyniki przedstawiono na wykresie rysunku 26.



Rys.25. Mieszanina roztworu AgNO_3 i $\text{H}_2\text{O DI}$ o różnej kondukcyjności. 1 – 10 $\mu\text{S/cm}$, 2 – 15 $\mu\text{S/cm}$, 3 – 20 $\mu\text{S/cm}$, 4 – 30 $\mu\text{S/cm}$, 5 – 40 $\mu\text{S/cm}$, 6 - 50 $\mu\text{S/cm}$.



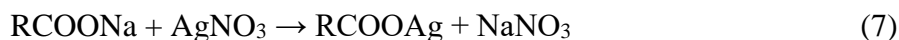
Rys. 26. Wpływ kondukcyjności medium reakcji na zawartość srebra w prekursorach nanoproszku srebra.

Biorąc pod uwagę procentową zawartość substancji niepalnych, czyli ogólną zawartość srebra w oznaczanych prekursorach, widać wyraźny spadek zawartości części niepalnych względem zwiększającej się kondukcyjności wody dejonizowanej użytej do przygotowania roztworu AgNO_3 . Najmniejszą tendencję spadkową zauważono w przypadku syntezy chemicznej palmitynianu srebra, największą zaś w przypadku kaprylanu srebra i stearynianu srebra, związków z najkrótszym i najdłuższym łańcuchem węglowym w badanych związkach.

4.1.3. Podsumowanie

Jak wynika z badań przeprowadzonych i opisanych w tym rozdziale istnieje wiele istotnych czynników dotyczących reakcji syntezy metaloorganicznej, które mają znaczący wpływ na jakość wytwarzanych prekursorów srebra. Wymienić można tutaj przede wszystkim czystość otrzymywanych prekursorów na którą wpływ ma liczba płukań otrzymywanego materiału w końcowym etapie procesu syntezy. Wartość ta determinuje zakres przedziału temperatury podczas procesu redukcji termicznej prekursorów określanej poprzez tzw. ubytek masy (fazy organicznej).

Główny czynnik świadczący o poprawnej możliwości przebiegu reakcji syntezy stanowi czystość chemiczna reagentów oraz medium reakcji. Ma ona odzwierciedlenie w charakterystyce termogravimetrycznej rozkładu termicznego prekursorów. Kinetyka reakcji termicznej przebiega w inny sposób w sytuacji obniżonej czystości prekursora w stosunku do syntezy przeprowadzonej w warunkach podwyższonej czystości odczynników, oraz zwiększonej ilości płukań prekursorów w tzw. fazie mokrej. Czystość samego medium, w którym prowadzona była reakcja syntezy prekursorów wykazuje wpływ bezpośrednio na zawartość czystego srebra w końcowym produkcie syntezy. Większa wartość konduktywności wody obniża zawartość srebra w prekursorze. Zawartość czystego srebra w prekursorach, w odniesieniu do syntezy metaloorganicznej w medium o konduktywności 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pokrywa się z ilością srebra jaką można wyliczyć poprzez opisanie reakcji chemicznej wyjaśnionej w rozdziale 4.1.1.



Najważniejszymi parametrami procesu syntezy, które uwzględniono w dalszych etapach badań jest utrzymanie czystości mineralnej (konduktywności) medium reakcyjnego na poziomie nie większym niż 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Dodatkowo liczba płukań otrzymanego surowca po procesie syntezy metaloorganicznej jaką należy uwzględnić to 3-krotne przepłukanie zawiesiny wodą DI, oraz 2-krotne przepłukanie metanolem.

W ramach przeprowadzonych badań termogravimetrycznych, wstępnie celowo zwrócono uwagę na palmitynian srebra, jako najbardziej obiecującą sól srebrową wykorzystaną

do dalszych prac badawczych z uwagi na wąski zakres rozkładu temperaturowego względem zawartości części organicznych. Dodatkowo zawiera on większą zawartość srebra w postaci soli w stosunku do stearynianu srebra, który wykazywał zbliżoną charakterystykę rozkładu termicznego. Aby potwierdzić jednak tą hipotezę w dalszych badaniach uwzględniono również pozostałe cztery prekursory nanoproszku srebra tj. kaprylan srebra, pelargonian srebra, laurynian srebra oraz stearynian srebra.

5. Opracowanie technologii wytwarzania nanoproszku srebra

Aby otrzymać nanoproszek srebra należało przeprowadzić proces termicznej redukcji prekursora z uwzględnieniem odpowiednich parametrów reakcji redukcji. Analizując termogramy rozkładu prekursorów nanoproszku widoczne na rysunku 17. określono tzw. przedziały technologiczne dla odpowiedniej temperatury reakcji, w której zachodzi intensywne redukcja części łańcucha organicznego soli srebrowych kwasów tłuszczowych.

Żeby zredukować reszty organiczne soli srebrowych kwasu palmitynowego, laurynowego, stearynowego, kaprylowego i pelargonowego proces wytwarzania nanoproszku srebra należało przeprowadzać w atmosferze ochronnej gazu obojętnego, z uwagi na potrzebę wyeliminowania procesu intensywnego spalania i karbonizowania związków organicznych jaki zachodzi w obecności powietrza atmosferycznego. Do celów eksperymentu, po przeprowadzeniu wstępnych badań, użyto azotu jako gazu obojętnego o czystości: 50 ppm zanieczyszczenia tlenem. Badania w pierwszej fazie badawczej prowadzono w reaktorze termicznym, zwanym reaktorem skali laboratoryjnej. Następnie, w dalszej fazie eksperymentu, zaprojektowano i wykonano reaktor dedykowany dla skali technicznej. Po przeprowadzeniu wstępnych badań jako najważniejsze czynniki mające wpływ na jakość uzyskiwanego nanoproszku srebra wytypowano:

- temperaturę rozkładu,
- czas procesu rozkładu,
- masę materiału wsadu.

Wprowadzono również analizę porównawczą pomiędzy następującymi parametrami jakościowymi:

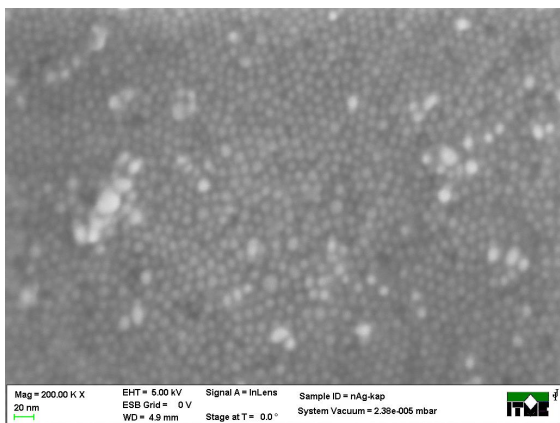
- ocena morfologii i wielkość uziarnienia nanoproszku srebra,
- ocena struktury złożonej tj. liczebność agregatów i aglomeratów nanoproszku srebra,
- zawartość części organicznych i nieorganicznych.

Powyższe zestawienie tych parametrów pozwoliło na późniejsze przeprowadzenie procesu przeskalowania technologii wytwarzania nanoproszku srebra z zachowaniem jego parametrów jakościowych

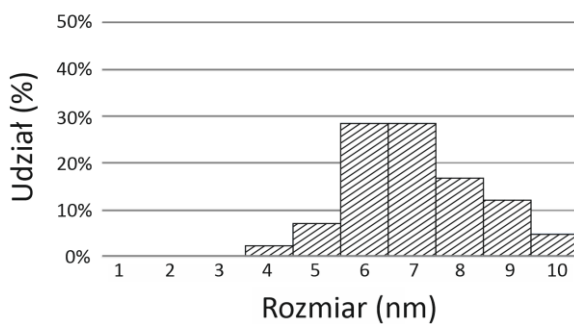
Analizując wyniki rozkładu pięciu prekursorów nanoproszku srebra pochodzące z termicznej analizy grawimetrycznej przeprowadzono próby redukcji prekursorów nanoproszku srebra w stosownych zakresach temperatur, które uwidoczniło na rysunku 17. Procesy termicznej redukcji prekursorów dla pieca w skali laboratoryjnej prowadzono z uwzględnieniem następujących parametrów wynikających z przeprowadzonej analizy termogravimetrycznej:

- Temperatura strefowa T1/T2/T3 rozkładu: kaprylanu srebra: 240/250/240°C, pelargonianu srebra: 240/250/240°C, laurynianu srebra: 240/250/240°C, palmitynian srebra: 250/260/250°C, stearynian srebra: 270/280/270°C.
- Przepływ oraz temperatura podawanego azotu: 50 dm³/min. T=250°C.
- Czas wygrzewania 150min.
- Masa naważki 10g.

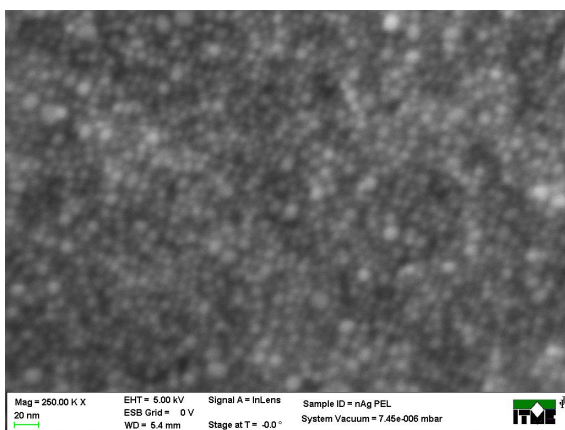
Wartości przepływu azotu, czasu wygrzewania oraz masa naważki ustalono w ramach badań wstępnych nad termicznym rozkładem części organicznych w prekursorach nanoproszku srebra. Przy pomocy obrazowania wykonanego skaningowym mikroskopem elektronowym AURIGA CrossBeam Workstation firmy Carl Zeiss o maksymalnej rozdzielczości do 1nm przy 30 kV, przeprowadzono analizę granulometryczną uziarnienia poszczególnych soli srebrowych wyższych kwasów karboksylowych. Długość łańcucha węglowego, różna dla każdego z badanych prekursorów nanoproszku srebra, ma istotny wpływ na wielkość nanoziaren srebra otrzymanych w procesie termicznego rozkładu soli srebrowych wyższych kwasów tłuszczowych. Obrazowania SEM, na podstawie których dokonano analizy granulometrycznej ziaren srebra oraz rozkład frakcji uziarnienia zestawiono na rysunkach 27-31a. Badane prekursory odznaczały się 60-66% ubytkiem masy organicznej po procesie termicznej redukcji, przy czym największy ubytek masy zaobserwowano w przypadku redukcji stearynianu srebra.



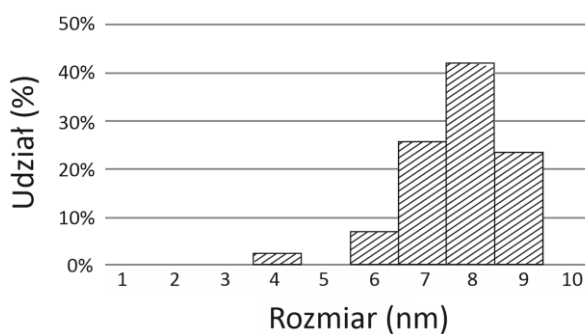
Rys.27. Nanoproszek srebra – prekursor kaprylan srebra – redukcja 61%.



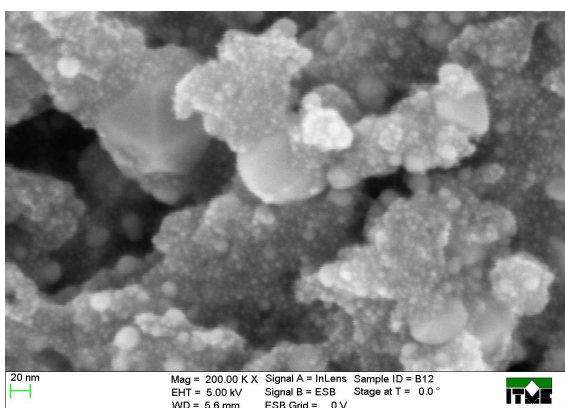
Rys.27a. Rozkład uziarnienia nanoproszku srebra - prekursor kaprylan srebra.



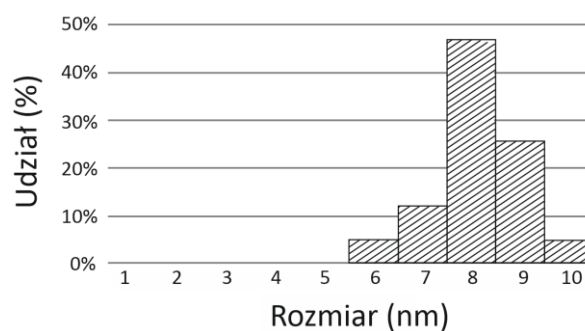
Rys.28. Nanoproszek srebra powstały z pelargonianu srebra - redukcja 61%.



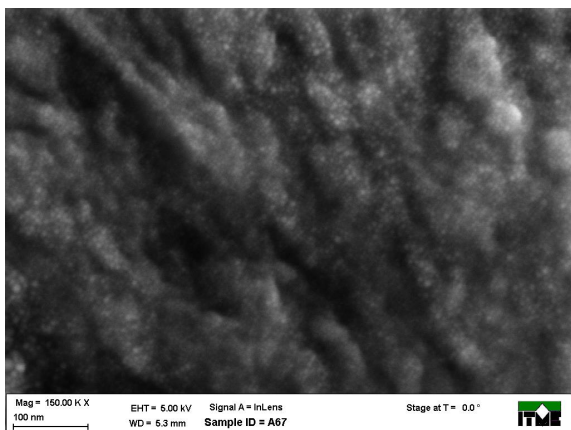
Rys.28a. Rozkład uziarnienia nanoproszku srebra - prekursor pelargonian srebra.



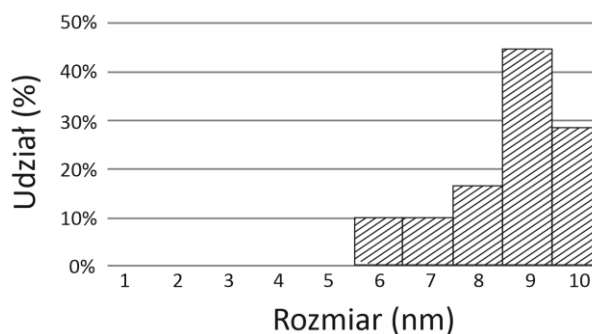
Rys.29. Nanoproszek srebra – prekursor laurynian srebra - redukcja 62%.



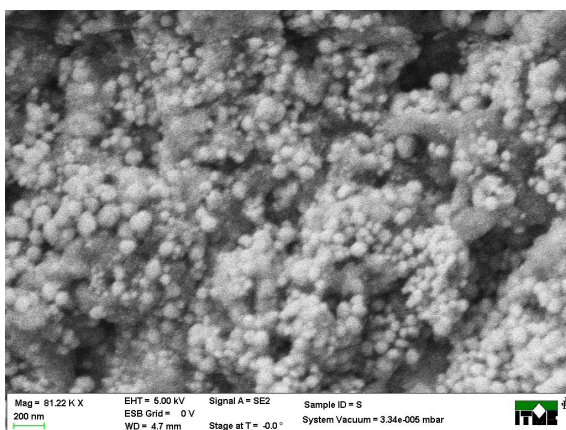
Rys.29a. Rozkład uziarnienia nanoproszku srebra - prekursor laurynian srebra.



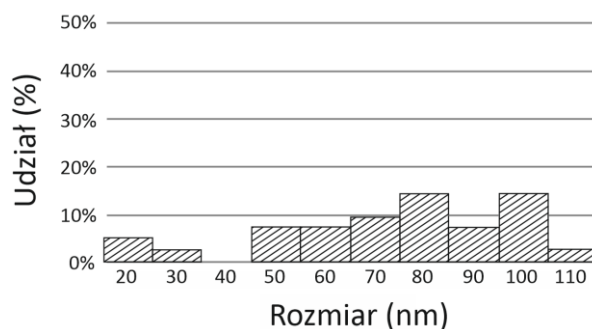
Rys.30. Nanoproszek srebra – prekursor palmitynian srebra - redukcja 60%.



Rys.30a. Rozkład uziarnienia nanoproszku srebra - prekursor palmitynian srebra.



Rys.31 Nanoproszek srebra - prekursor stearynian srebra - redukcja 66%



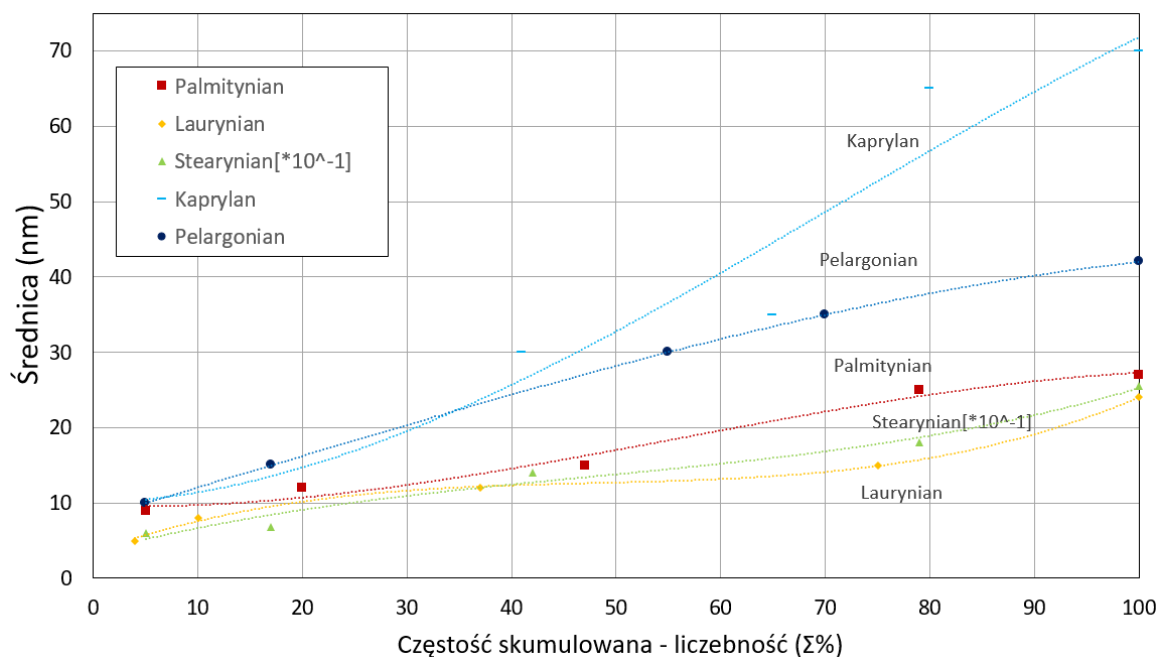
Rys. 31a Rozkład uziarnienia nanoproszku srebra - prekursor stearynian srebra

Aby określić wpływ temperatury procesu na rozkład granulometryczny wykonano kolejne analizy SEM uziarnienia z udziałem wszystkich pięciu prekursorów, w dwóch różnych wariantach temperaturowych kolejno w strefie T1, T2 i T3, które przedstawiono poniżej w Tabeli 2.

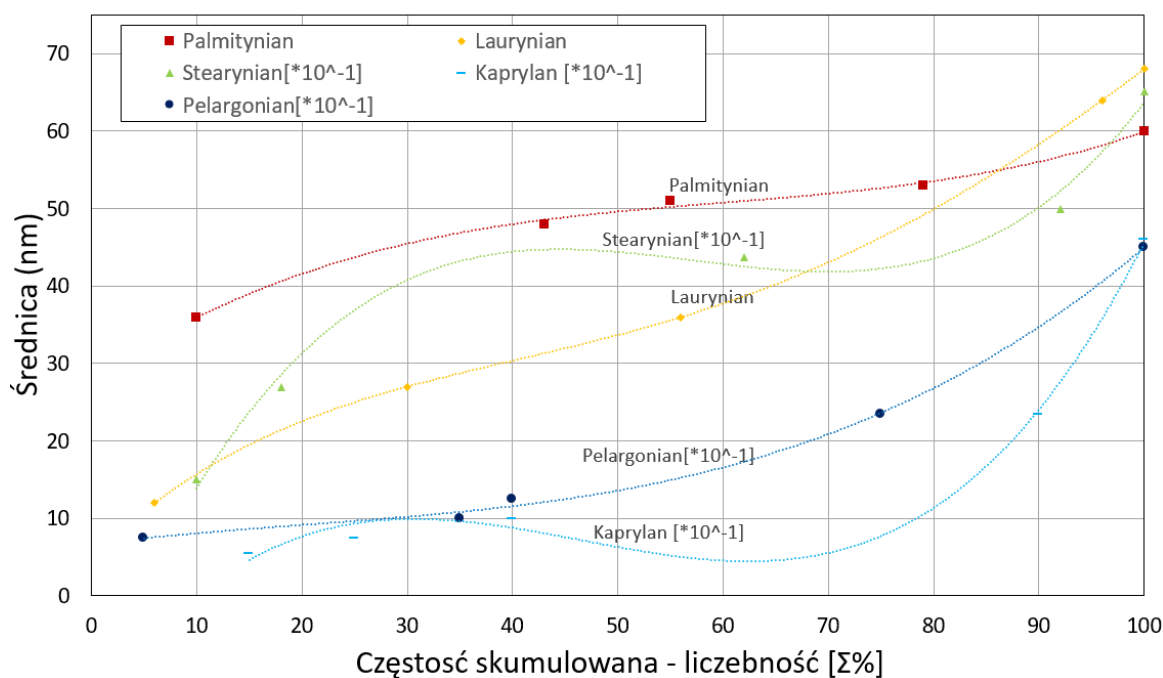
Tab.2. Zestawienie dwóch wariantów temperatury dla poszczególnych stref grzania w reaktorze.

Wariant temperatury	Nazwa prekursora nanoproszku srebra	T1 [°C]	T2 [°C]	T3 [°C]
I	Kaprylan srebra	220	230	220
	Pelargonian srebra	220	230	220
	Laurynian srebra	220	230	220
	Palmitynian srebra	230	240	230
	Stearynian srebra	250	260	250
II	Kaprylan srebra	260	270	260
	Pelargonian srebra	260	270	260
	Laurynian srebra	260	270	260
	Palmitynian srebra	270	280	270
	Stearynian srebra	290	300	290

Temperatura została dobrana tak, aby różnica pomiędzy temperaturami w kolejnych badaniach w poszczególnych strefach różniła się od temperatury początkowej o 40°C. Aby zobrazować liczebność występowania poszczególnych wyników badania rozkładu uziarnienia, osobno dla każdego z prekursorów, względem całości występowania we wszystkich oznaczeniach temperaturowych tego prekursora, posłużono się formą wykresu częstości skumulowanej dla powyżej przedstawionych temperatur odpowiednio w strefach grzewczych. Badanie miało uwidocznić korelację ubytku masy organicznej oraz temperatury dekompozycji poszczególnych prekursorów względem rozkładu uziarnienia nanoproszku. Wyniki przedstawiono na rysunkach 32. i 33.



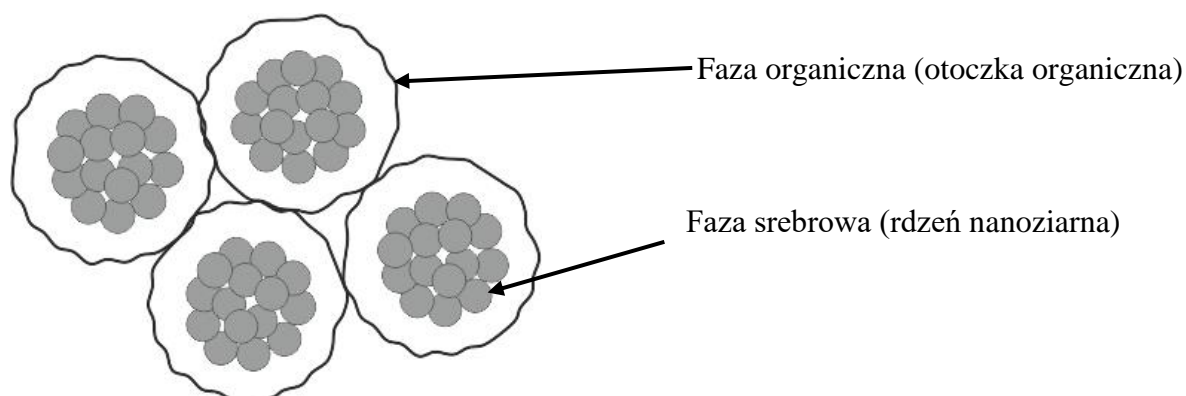
Rys.32. Wykres częstotliwości skumulowanej dla przedziału temperaturowego I.



Rys.33. Wykres częstotliwości skumulowanej dla przedziału temperaturowego II.

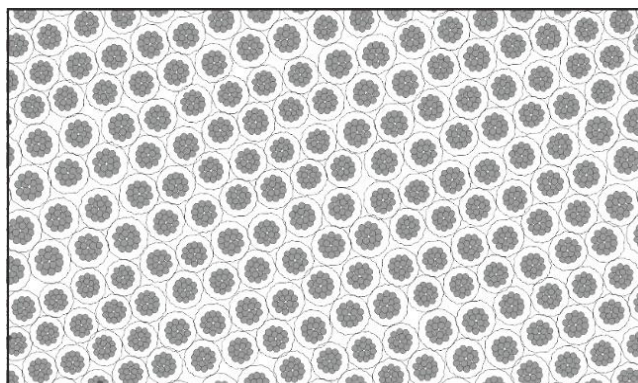
W procesie spiekania nanoproszku pozostałością organiczną po reakcji jest tzw. otoczka organiczna. Jest to faza organiczna oddzielająca pojedyncze ziarna względem siebie. Wraz z procesem rozkładu nadmiar części organicznych ulega odparowaniu. Faza organiczna spełnia bardzo ważną rolę w procesie spiekania nanoproszków srebra. Zapobiega przede wszystkim aglomeracji nanoziaren podczas procesu wytwarzania. Pomaga ona utrzymać kształt ziarna

i wyznacza jego granicę. Kontrolowany ubytek fazy organicznej względem fazy srebrowej umożliwia kontrolowany rozrost nanoziaren i pozwala osiągnąć zamierzoną wielkość krystalitów srebra podczas termicznego rozkładu soli srebra wyższych kwasów tłuszczowych. Nanoproszek srebra w takiej postaci równowagi fazowej może być składowany przez długie lata. Faza organiczna zabezpiecza nanoziarna przed szkodliwym wpływem czynników zewnętrznych, takich jak wilgoć czy temperatura, które powodują nadmierną agregację oraz późniejszą aglomerację nanoziaren srebra. Schemat nanoziaren otoczonych fazą organiczną przedstawiono na rysunku 34

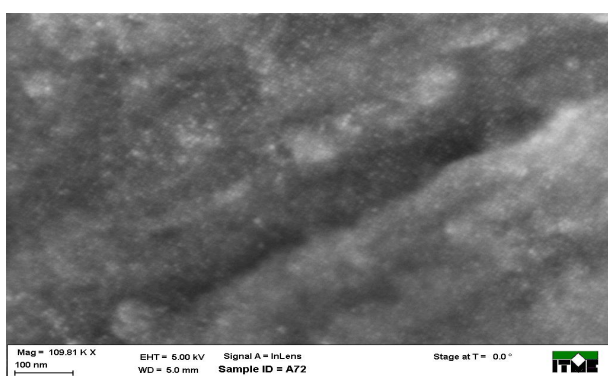


Rys. 34. Nanoziarna srebra otoczone fazą organiczną.

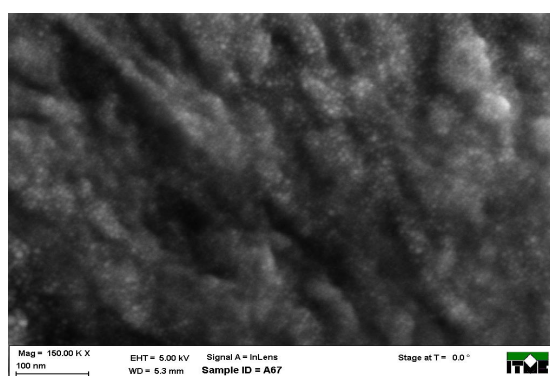
Aby struktura nanoproszku srebra charakteryzowała się równomiernym rozkładem fazy srebrowej i fazy organicznej, ubytek części organicznej stanowić musi ok. 60% całej masy prekursora poddanego procesowi termicznego rozkładu. Charakterystyczne dla takiego rozkładu jest ukształtowanie obydwu faz w strukturę równomierną, zwaną strukturą siatkową przedstawioną schematycznie na rysunku 35. Odznacza się ona równomiernie rozłożonymi nanoziarnami, o przybliżonym względem siebie rozmiarze, bez ubytków i wtrąceń. Całość struktury tworzy charakterystyczną, delikatną szachownicę o jednolitym kolorze fazy srebrowej i fazy organicznej. Wyniki obserwacji przedstawiono przy pomocy obrazowania SEM AURIGA CrossBeam Workstation firmy Carl Zeiss o maksymalnej rozdzielczość do 1nm przy 30 kV na rysunkach. 36-39.



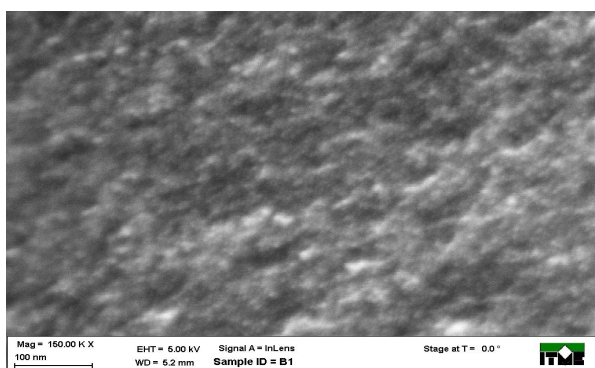
Rys. 35. Struktura siatkowa nanoproszku srebra – obraz wygenerowany komputerowo.



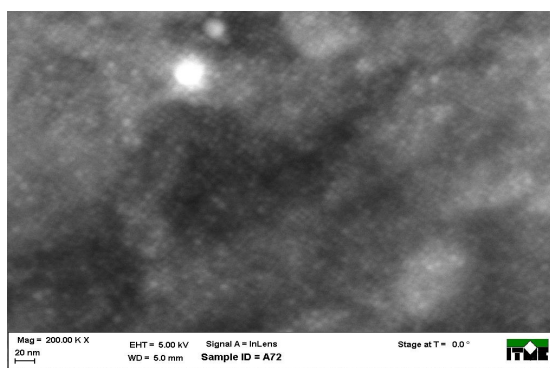
Rys. 36. Struktura siatkowa nanoproszku srebra, obraz SEM. Prekursor – kaprylan srebra.



Rys. 37. Struktura siatkowa nanoproszku srebra, obrazowanie SEM. Prekursor – pelargonian srebra.



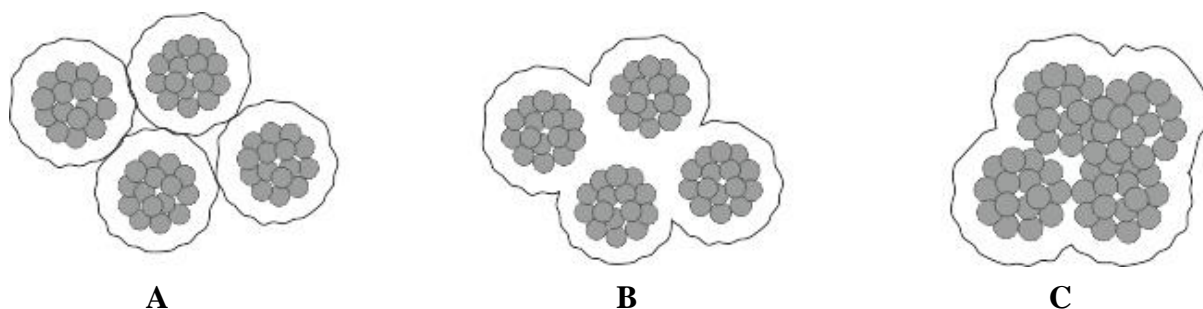
Rys. 38. Struktura siatkowa nanoproszku srebra, obraz SEM. Prekursor – laurynian srebra.



Rys. 39. Struktura siatkowa nanoproszku srebra, obraz SEM. Prekursor – palmitynian srebra.

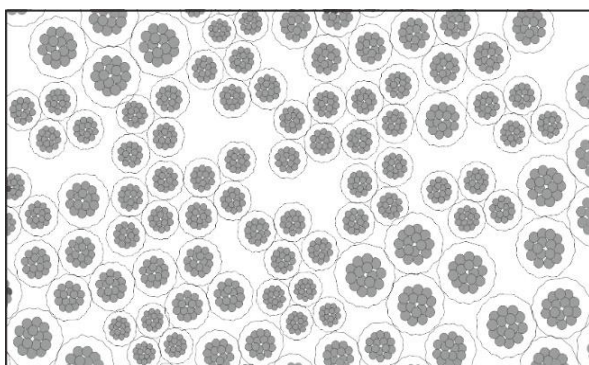
Ubytek fazy organicznej odgrywa kluczową rolę w procesie pozyskiwania nanoproszku srebra. Równomierna utrata masy fazy organicznej podczas termicznego rozkładu zachodzić musi w całej objętości wypalanego wsadu pieca. Każde odchylenie dotyczące ubytku masy w jedną lub w drugą stronę skutkuje nadmiernym odparowaniem fazy organicznej i przerostem

ziaren srebrowych, zagregowaniem całej struktury w jedną fazę lub niedostatecznym odsłonięciem fazy srebrowej i brakiem wyodrębnionych ziaren srebrowych, które rozpoczynają rozrost tych ziaren srebra.

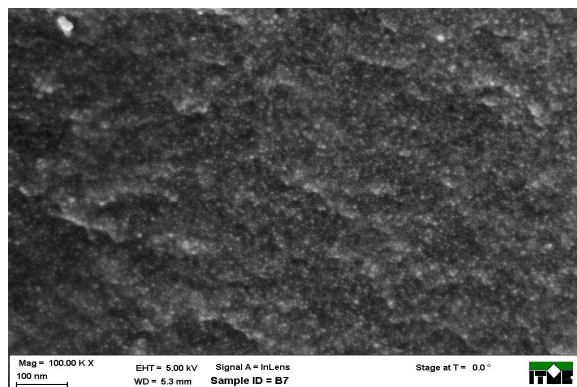


Rys. 40. Schemat powstawania deformacji w strukturach fazowych. A – widok poprawnej struktury ziarna, B – widok początku deformacji struktury organicznej, C – widok deformacji fazy srebrowej i fazy organicznej (zlewanie się struktur).

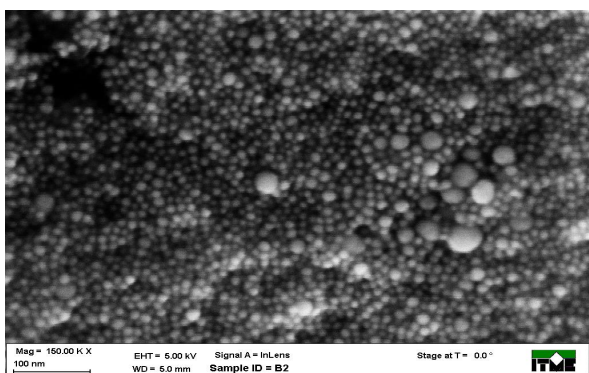
Na rysunku 40A zaobserwować można prawidłowo zagregowane ziarna. Faza organiczna otacza rdzeń srebrowy, chroni przed dalszą agregacją i wyznacza jego granice. W przypadku dobrania odpowiedniej temperatury i czasu spiekania struktura złożona jest w całej objętości z ziaren tej samej wielkości, tworząc równomierną strukturę siatkową (Rys. 36-39). Natomiast w przypadku braku ustawienia poprawnych parametrów procesu redukcji termicznej prekursorów, czyli niewpasowania się w tzw. okno technologiczne, następuje deformacja całej struktury. Przebiega ona w dwóch etapach. Pierwsza faza deformacji polega na powolnym stapianiu się fazy organicznej przez jej zbyt szybkie odparowanie. Ziarna agregują zbyt szybko uwspólniając swoją otoczkę organiczną (Rys. 40B.). Mimo uwspólniania fazy organicznej rdzenie srebrowe zachowują odrębność, natomiast cała struktura przypomina zawieszenie cząstek metalicznych w matrycy organicznej. Powstała w ten sposób strukturę nazwano strukturą ziarnistą (Rys. 41-46.).



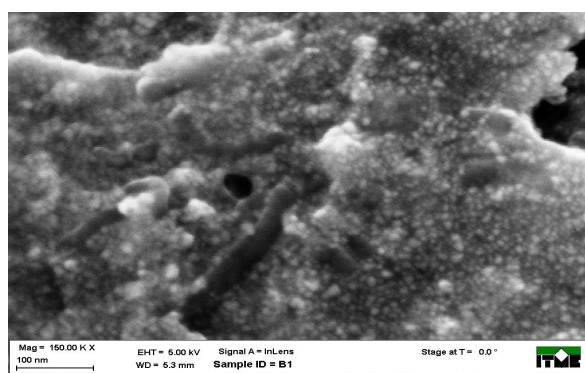
Rys. 41. Struktura ziarnista nanoproszku srebra – obraz wygenerowany komputerowo.



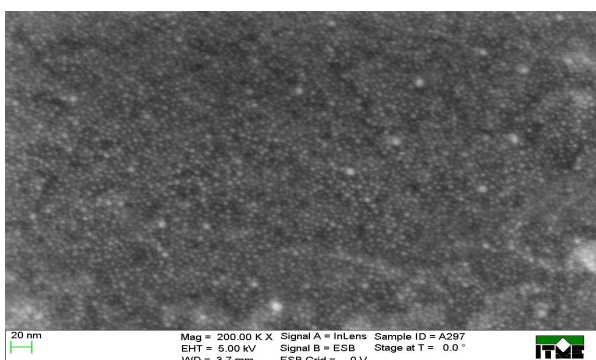
Rys. 42. Struktura ziarnista nanoproszku srebra, obrazowanie SEM. Prekursor – kalprylan srebra.



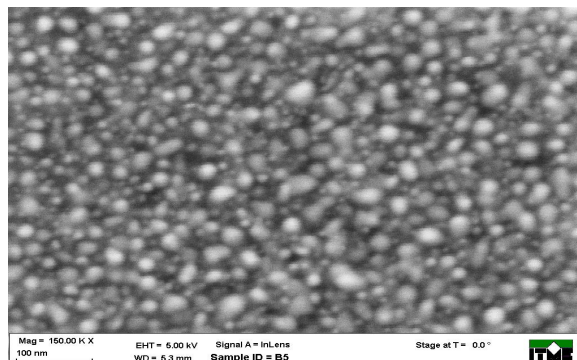
Rys. 43. Struktura ziarnista nanoproszku srebra, obrazowanie SEM. Prekursor – pelargonian srebra.



Rys. 44. Struktura ziarnista nanoproszku srebra, obrazowanie SEM. Prekursor – laurynian srebra.



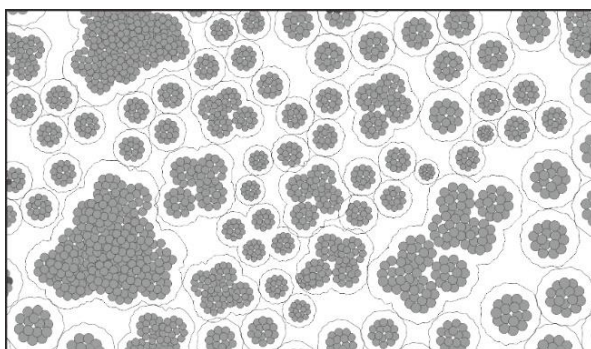
Rys. 45. Struktura ziarnista nanoproszku srebra, obrazowanie SEM. Prekursor – palmitynian srebra.



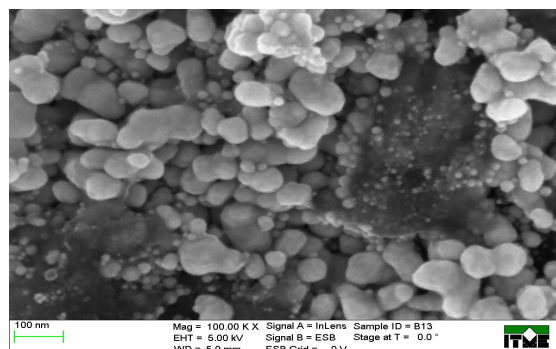
Rys. 46. Struktura ziarnista nanoproszku srebra, obrazowanie SEM. Prekursor – stearynian srebra.

W drugim etapie następuje scalenie rdzeni srebowych. W tym etapie nanoziarna uwspólniają fazę srebową razem z fazą organiczną tworząc pojedyncze ziarno srebowe.

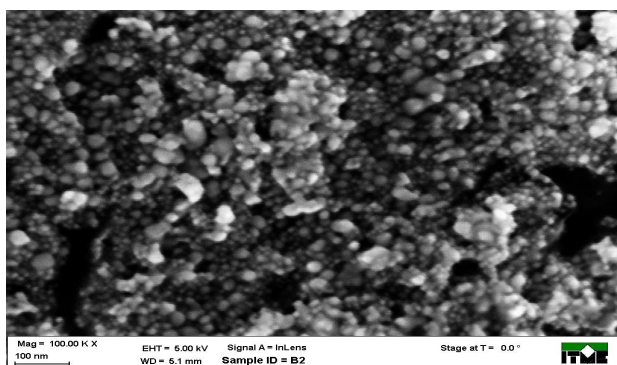
Jak zaobserwowano - większe struktury ziaren podczas agregacji tworzą nierównomierne kompleksy srebrowe, których niekontrolowany rozrost prowadzi do obniżenia energii powierzchniowej nanoziarna oraz braku wyraźnej granicy fazowej pomiędzy poszczególnymi ziarnami. Widoczne deformacje zobrazowano na rysunkach 47-52.



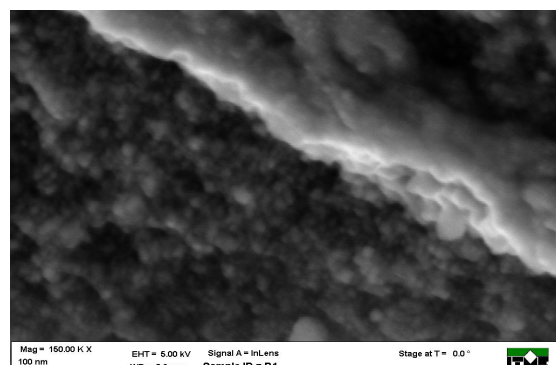
Rys. 47. Deformacja struktury – obraz wygenerowany komputerowo.



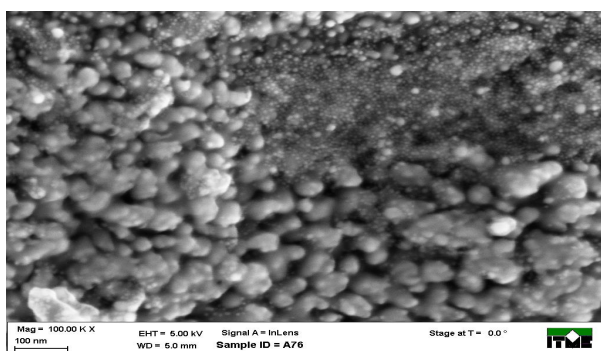
Rys. 48. Deformacja struktury – obraz SEM. Prekursor – kaprylan srebra.



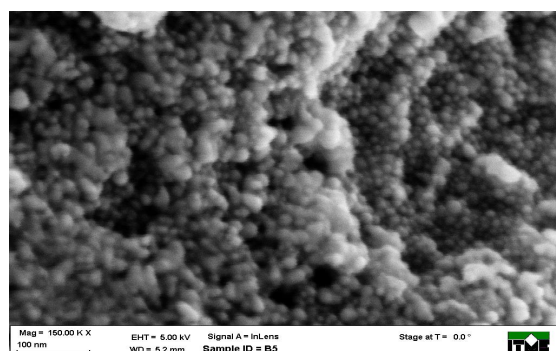
Rys. 49. Deformacja struktury – obraz SEM. Prekursor – pelargonian srebra.



Rys. 50. Deformacja struktury – obraz SEM. Prekursor – laurynian srebra.



Rys. 51. Deformacja struktury – obraz SEM. Prekursor – palmitynian srebra.



Rys. 52. Deformacja struktury – obraz SEM. Prekursor – stearynian srebra.

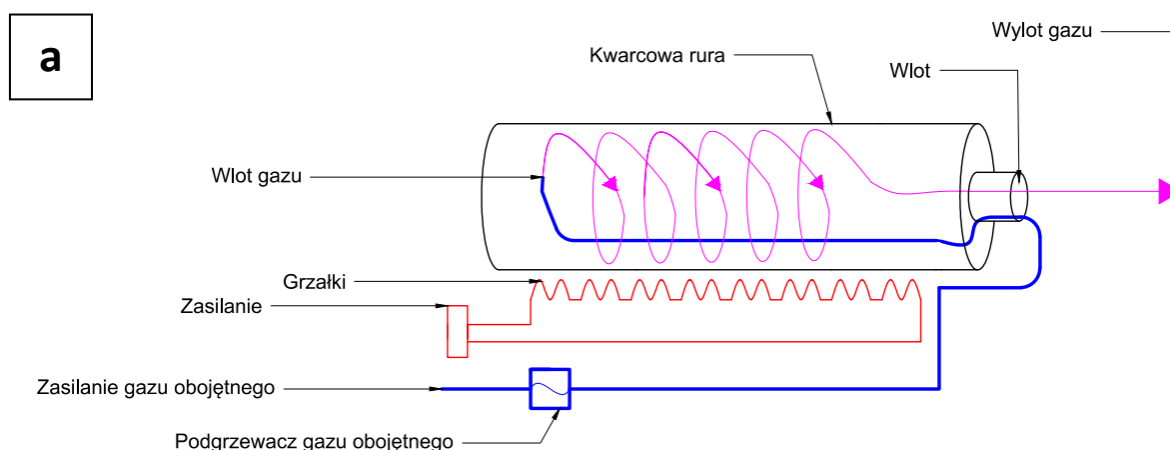
Zbadanie deformacji strukturalnych pozwoliło na przeprowadzenie dalszych prac badawczych i umożliwiło proces przeskalowania technologii termicznej redukcji prekursora.

5.1. Skalowanie procesu wytwarzania nanoproszku srebra.

Analizując wyniki przeprowadzonych badań nad strukturą nanoproszku srebra oraz temperaturą rozkładu prekursorów, przystąpiono do skalowania metody otrzymywania nanoproszku srebra, tak aby łączny uzysk wagowy nanoproszku srebra posiadał znamiona procesu przynajmniej półtechnicznego. Podczas prób skalowania wzięto pod uwagę zmiany konstrukcyjne pieca dla skali technicznej, które znacząco przyspieszyły główny proces wypału oraz wszystkie czynności techniczne i procesowe wymagane do obsługi reaktora:

- budowa pionowa komory grzewczej,
- wprowadzenie mieszania podczas procesu redukcji,
- wtórne ogrzewanie gazu obojętnego zintegrowane z komorą grzewczą,
- mniejsza komora pieca, co pozwoliło na ujednoczenie temperatury w komorze.

Podczas testów w fazie laboratoryjnej badano wpływ wielu czynników na rozkład prekursora w formie naważki 10 gramowej. Pierwszym wariantem konstrukcji był piec poziomy, przepływowy z rurą kwarcową o średnicy 180 mm, z wyodrębnionymi trzema strefami grzejnymi, gwarantującymi odchyłki w strefie nie większe niż $\pm 6^{\circ}\text{C}$, nazwany w rozprawie piecem skali laboratoryjnej. Piec wyposażono w głowice gazoszczelne, regulator przepływu gazu z wyświetlaczem oraz w niezależny system wstępnego podgrzewania gazu do temp 250°C . Schemat pieca oraz jego wygląd przedstawiono na rysunkach 53 a i b.

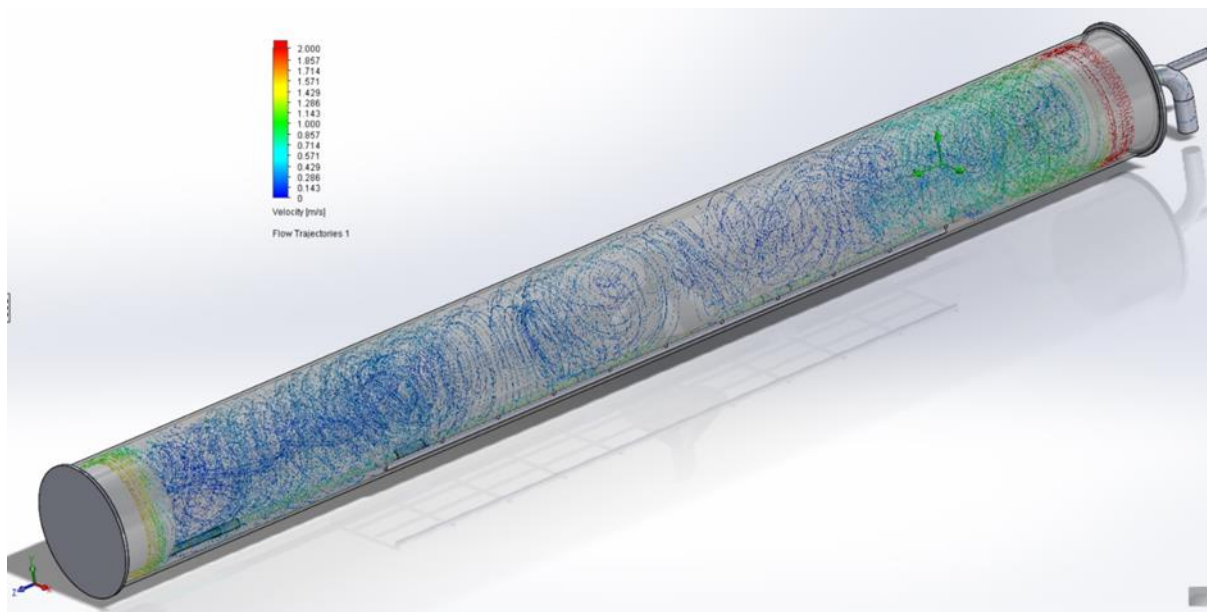


Rys. 53.a. Schemat reaktora do rozkładu termicznego prekursora skali laboratoryjnej.



Rys. 53.b. Reaktor skali laboratoryjnej – b.

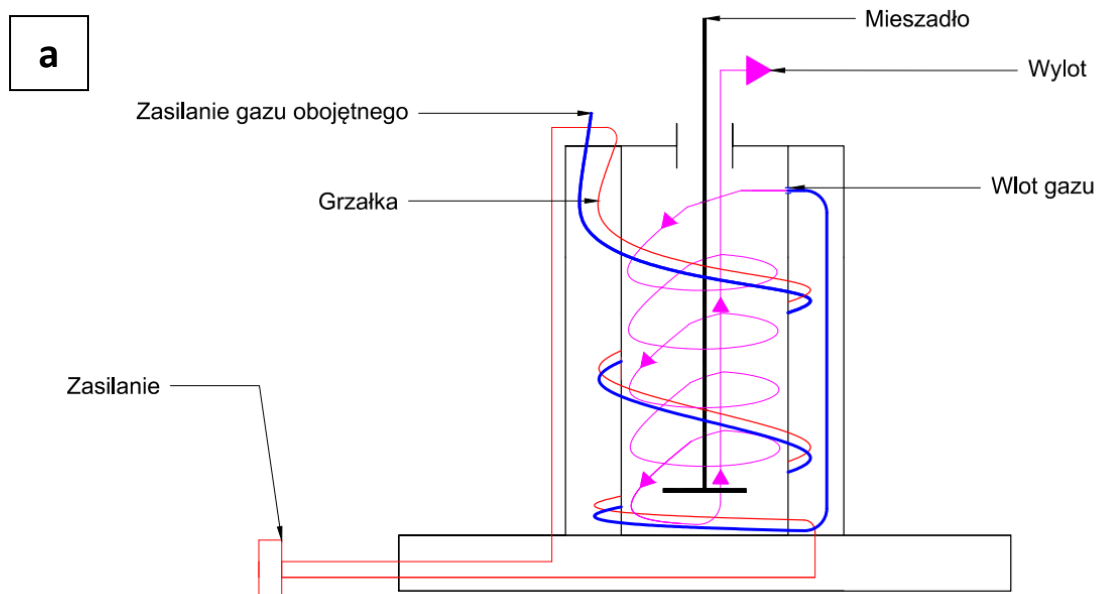
Podczas prowadzenia prób w reaktorze w skali laboratoryjnej zauważono, że proces termicznej redukcji zachodzi jedynie w środkowej części komory pieca. Próbkę umieszczaną kolejno w różnej odległości od strefy środkowej wykazywały znamiona wzmożonej agregacji srebra, powodując tym samym powstawanie struktury mikrometrycznej. Wykonano dwadzieścia prób termicznego rozkładu w losowej odległości od środkowej strefy pieca, jednak wszystkie wyniki wskazywały na brak fazy nanometrycznej. Aby określić przyczyny zachodzącego zjawiska przeprowadzono symulacje rozkładu przepływu gazu obojętnego podczas procesu rozkładu termicznego prekursora. Wyniki symulacji przedstawiono na rysunku 54. gdzie zaobserwować można, że przepływ gazu obojętnego ma charakter turbulentny i może stanowić utrudnienie w odprowadzeniu ulatniających się pozostałości organicznych pochodzących z rozkładu termicznego prekursorów. Dodatkowo wyraźnie widać, iż w strefie środkowej występuje większe ustabilizowanie przepływu gazów, co przełożyć można na stabilny rozkład temperatury w samym piecu. Zwiększenie turbulencji przepływu skutkowało wzrostem temperatury w jakiej prowadzono redukcję. Ta zależność była powodem mimowolnego procesu wzmożonej agregacji cząstek srebra w fazie nanometrycznej.



Rys. 54. Model przepływu turbulentnego w reaktorze skali laboratoryjnej.

Z uwagi na materiał, z którego wykonana była komora reaktora, niemożliwe było wprowadzenie poprawek inżynierskich celem zwiększenia strefy grzania, w której można było prowadzić proces rozkładu prekursorów nanoproszku srebra. Podjęto decyzję zaprojektowania oraz wykonania nowej wersji pieca dla skali przemysłowej z uwzględnieniem wszystkich wad jakie generował reaktor skali laboratoryjnej.

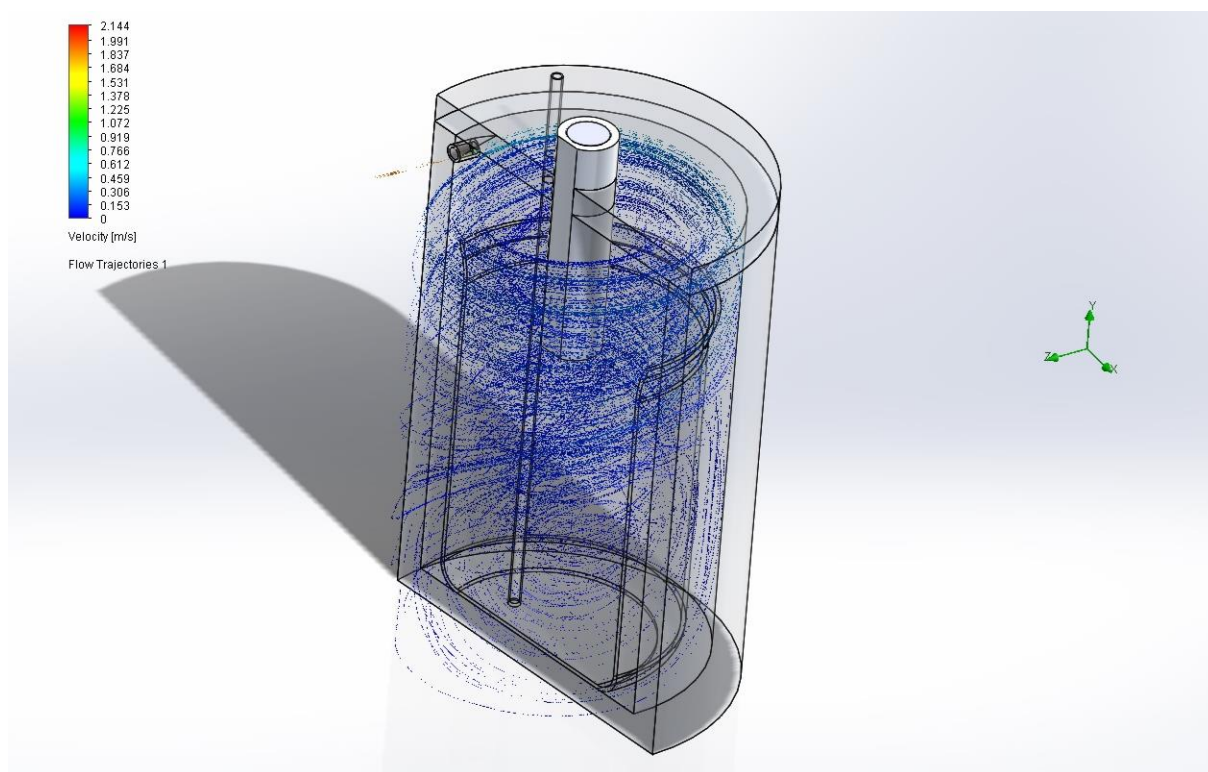
Drugim wariantem reaktora do termicznej redukcji prekursorów był piec pionowy o zmodyfikowanej budowie, zwany dalej piecem skali technicznej. Wprowadzonymi zmianami była pionowa konstrukcja pieca umożliwiająca wprowadzenie mieszania całej objętości materiału wsadowego podczas procesu termicznej redukcji, co według założeń zapewnić miało stały rozkład temperatury w materiale wsadowym. Pomiędzy ścianami reaktora a naczyniem procesowym wyeliminowano zbędną i nadmierną przestrzeń, co pozwoliło utrzymać stabilniejsze parametry termiczne materiału wsadowego. Wyeliminowano dodatkowy podgrzewacz gazu obojętnego. Jego instalację poprowadzono wzdłuż elementów grzejnych konstrukcji pieca skali technicznej, co pozwoliło efektywniej odzyskiwać straty ciepła emitowane przez grzałki pieca. Tym samym rozwiązano problem z podawaniem do komory przegrzanego lub wyziębionego gazu ochronnego. Projekt reaktora dla skali technicznej, oraz jego późniejsze wybudowanie odbyło się we współpracy z Panem Wojciechem Niklem, Prezesem firmy Helioenergia Sp. z o.o. Schemat oraz wygląd reaktora skali technicznej przedstawiono na rysunku 55.



Rys. 55. Schemat reaktora do rozkładu termicznego prekursora srebra technicznej – a.
Reaktor srebra technicznej – b.

Pionowa konstrukcja reaktora termicznego, oraz zmniejszenie wymiarów komory roboczej pozwoliły na lepsze dostosowanie parametrów termicznych do zachodzącego procesu redukcji. Pozwoliło to osiągnąć uzysk nanoproszku srebra do dalszych prób na poziomie ok. 250g. podczas jednego tylko procesu w odniesieniu do 4g, które uzyskiwano podczas pojedynczego procesu prowadzonego w reaktorze srebra laboratoryjnej. Powyższe zabiegi wpłynęły dodatnio na utrzymanie stabilnego w czasie rozkładu temperatury, wykorzystanie w całości objętości komory do procesów termicznych - nie tak jak to miało miejsce w reaktorze w srebra laboratoryjnej, gdzie próbka zajmowała tylko niewielką część komory reaktora z uwagi

na turbulentny przepływ gazu, nierównomierny rozkład temperatury oraz niewystarczający poziom odprowadzania gazów poreakcyjnych. Podczas symulacji przepływu (Rys. 56.) otrzymano równomierne rozmieszczenie gazu obojętnego, co świadczyć może o wyeliminowaniu problemów z utrzymaniem temperatury, odprowadzaniem gazów poreakcyjnych oraz w ogólnym rozrachunku skutkuje zwiększoną wydajnością reaktora.



Rys. 56. Model przepływu turbulentnego w reaktorze skali technicznej.

Opracowana przemysłowa konstrukcja pieca pozwoliła na wprowadzenie w przypadku pojedynczej naważki 625g prekursora. W odniesieniu do procesu w skali laboratoryjnej podjęto próby przełożenia parametrów procesu na skalę przemysłową w zakresie czasu i temperatury rozkładu. Różnice stanowiła masa naważki, brak rozdzielania na temperatury strefowe oraz wprowadzenie stałego mieszania całej objętości wsadu prekursorów podczas procesu redukcji termicznej.

Aby określić wpływ temperatury na końcowy rozkład uziarnienia nanoproszku srebra dla skali przemysłowej wprowadzono dodatkową zmienną w postaci podniesienia temperatury procesu redukcji prekursora o 40°C tak, aby wykroczyć poza zakres temperaturowy końca reakcji redukcji organicznej widoczny na rysunku 17. W tabeli 3 przedstawiono podstawowe

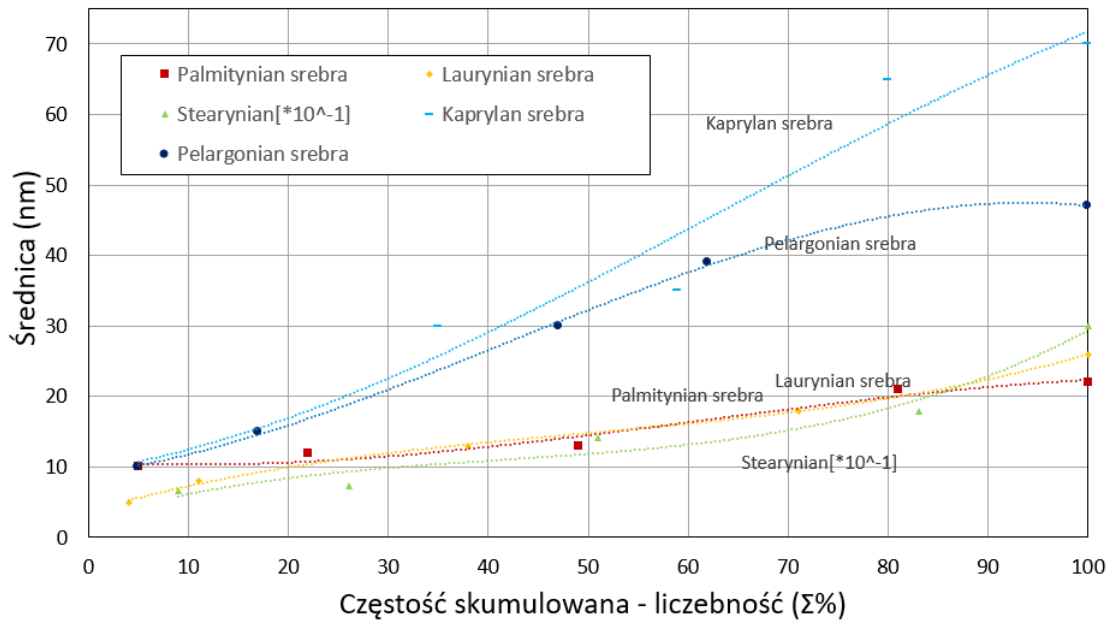
wartości temperatury rozkładu prekursorów, odczytane z wykresów analizy termograwimetrycznej, oraz zwiększone wartości temperatury procesu rozkładu termicznego.

Tab.3. Zestawienie dwóch wariantów temperatury rozkładu Prekursorów w reaktorze skali technicznej.

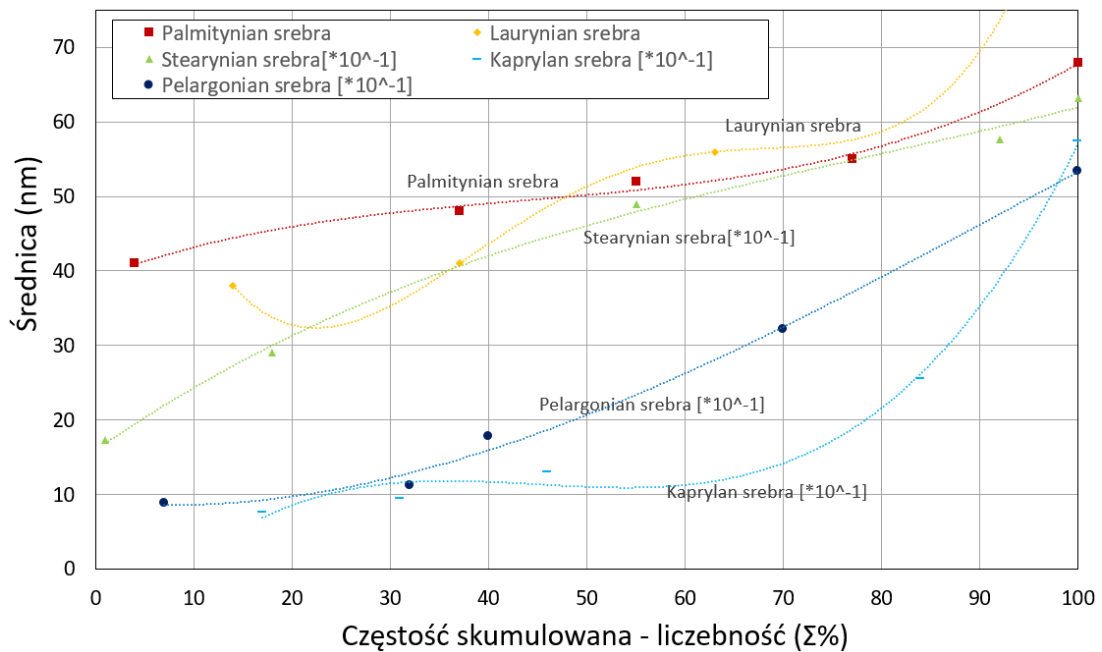
Nr oznaczenia	Nazwa prekursora nanoproszku srebra	T [°C]
I	Kaprylan srebra	230
	Pelargonian srebra	230
	Laurynian srebra	230
	Palmitynian srebra	240
	Stearynian srebra	260
II	Kaprylan srebra	270
	Pelargonian srebra	270
	Laurynian srebra	270
	Palmitynian srebra	280
	Stearynian srebra	300

Wyniki badania przedstawiono w postaci wykresu częstości skumulowanej odnosząc się do analizy statystycznego występowania pojedynczej cząstki nanometrycznej w odniesieniu do sumy występowania wszystkich oznaczonych nanocząstek w próbce. Obserwując wygląd krzywych częstości skumulowanej na wykresie przedstawionym na rysunku 57 zauważyć można niewielkie wzrosty średnich wartości wielkości nanocząstek srebra pochodzących z rozkładu różnych prekursorów. Rozkład wielkości nanocząstek jest stosunkowo wąski względem częstości występowania danej wielkości nanocząstek. Można wysunąć wniosek, iż proces redukcji temperaturowej zaszedł z całej objętości równomiernie. Natomiast obserwując rozkład częstości występowania nanocząstek srebra w przypadku podwyższonej temperatury procesu redukcji termicznej widać wyraźne różnice zarówno w wielkości ziaren nanosrebrowych jak i w ich rozkładzie liczebności. Nanoziarna srebra są zdecydowanie większe, co sugeruje wzmożony proces deformacji rdzeni srebrowych podczas procesu termicznej redukcji, co wymusza ich nadmierną agregację. Dodatkowo występuje tutaj również wyraźna różnica w częstości występowania pomiędzy różnymi wielkościami nanocząstek

srebra. Wzrost ten jednak jest niewielki i mógł być spowodowany zwiększeniem skali procesu redukcji prekursora.



Rys.57. Wykres częstości skumulowanej dla przedziału temperaturowego A w skali technicznej.



Rys.58. Wykres częstości skumulowanej dla przedziału temperaturowego B w skali technicznej.

5.2. Analiza składu wytworzonych nanoproszków srebra

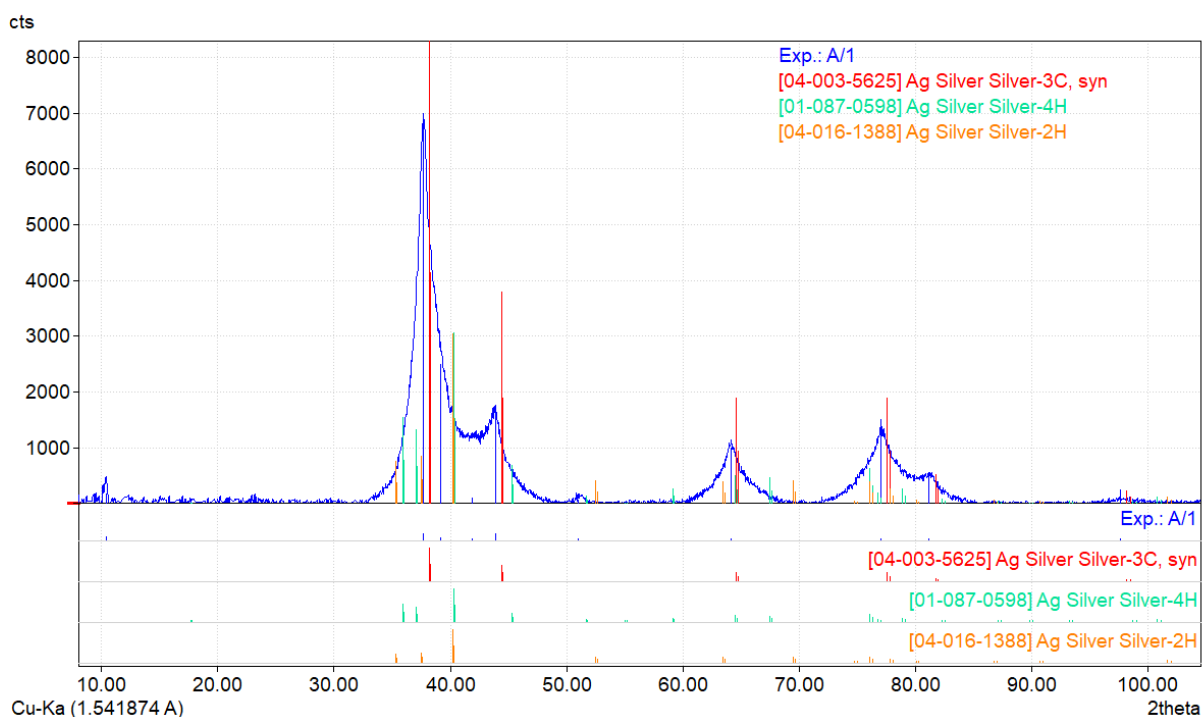
Rentgenografia strukturalna (XRD) jest metodą, która opiera się na elastycznym rozpraszaniu promieni rentgenowskich w oparciu o badany materiał, gdzie elektrony oraz promieniowanie, które pada na badany materiał posiadają wspólną wartość emitowanej energii [84,85]. W przypadku badań rentgenowskich należy uwzględnić to, iż struktura krystaliczna jest swoistym uporządkowaniem atomów oraz ich sieci przestrzennej względem położenia w tzw. komórce elementarnej, czyli najmniejszej części struktury kryształu o powtarzalnym charakterze. Zasadą działania pomiaru jest zsynchronizowanie obrotu samej próbki o kąt θ oraz całego układu rejestrującego dokładnie o kąt 2θ . Uzyskaną w ten sposób zależność pomiędzy tymi dwoma kątami przedstawia się w postaci dyfraktogramu [86].

Określenie składu fazowego próbek wykonano na podstawie interpretacji dyfraktogramów sporządzonych przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego XRD7 firmy Seifert-FPM. Stosowano rentgenowskie promieniowanie charakterystyczne Cu K α oraz filtr Ni. Pomiary wykonano przy użyciu modelu geometrycznego Bragga-Brentano [87,88], gdzie źródło promieniowania monochromatycznego, próbka i detektor muszą leżeć na tym samym okręgu ogniskowania, natomiast promień w trakcie pomiaru jest zmienny. Analizę przeprowadzono w zakresie położenia odbicia refleksów w funkcji kątów 2θ od 8° do 100° , co odpowiada zakresowi odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} od 1,1042 do 0,10064 nm. Identyfikacji związków występujących w próbkach dokonano w oparciu o oprogramowanie firmy Seifert i Match oraz dane katalogowe ICDD PDF-4+ z roku 2020. Porównanie mierzonych dyfraktogramów wykonano przy użyciu dyfraktogramów wzorcowych w postaci kart identyfikacyjnych.

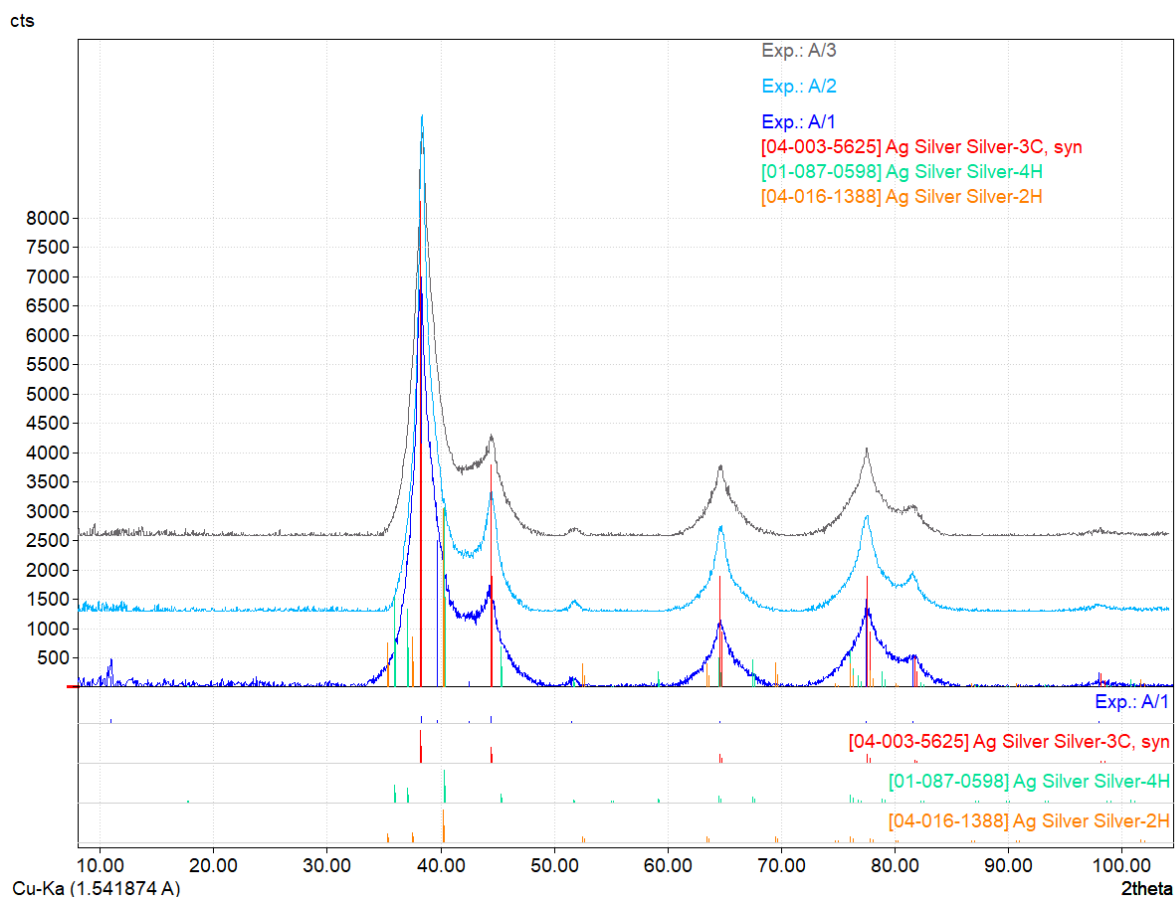
Tab.4. Zestawienie wyników intensywności refleksów w funkcji 2θ dla serii nanoproszków.

Seria	pr 1	pr 2	pr 3
I (palmitynian srebra)	8898	8899	8900
II (kaprylan srebra)	8902	8904	8906
III (laurynian srebra)	8907	8909	8915
IV (pelargonian srebra)	8916	8917	8918
V (stearynian srebra)	8919	8920	8921

W ramach oznaczenia intensywności refleksów w funkcji 2θ oraz wielkości krystalitów srebra dla serii nanoproszków pochodzących z termicznej redukcji różnych prekursorów, przedstawiono wyniki w postaci dyfraktogramów rentgenowskich dla serii próbek I. Jest to seria próbek pochodząca z redukcji palmitynianu srebra. Według oceny autora jest najbardziej obiecującym prekursorem biorąc pod uwagę zarówno podatność na skalowalność procesu redukcji termicznej, jak i na stabilność rozkładu uziarnienia. Próbki serii I, czyli trzy próbki nanoproszku srebra otrzymane z termicznej redukcji palmitynianu srebra mają jakościowo jednakowy skład fazowy, co zostało przedstawione w postaci dyfraktogramów na rysunkach 59. i 60. Zidentyfikowano srebro metaliczne w kilku odmianach krystalograficznych tj. odmiana regularna – srebro Ag-3C oraz odmiana heksagonalna – srebro Ag-4H i najprawdopodobniej niewielkie ilości srebra Ag-2H. W próbkach może znajdować się niezidentyfikowana faza, która posiada refleks dyfrakcyjny w okolicy $42^\circ 2\theta$.



Rys. 59. Dyfraktogram rentgenowski próbki I/1.



Rys.60. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek z serii I.

Wyniki intensywności refleksów oraz wielkość kryształitów srebra przedstawione zostały odpowiednio w Tabeli 4. i 5.

Dyfraktogramy pozostałych soli srebra wraz z charakterystyką krystalograficzną przedstawiono w Załączniku nr 2. do niniejszej pracy.

Próbki z serii II wytworzone z kaprylanu srebra nie są jednakowe pod względem składu fazowego co obrazują poniższe dwa dyfraktogramy. Próbki **II/1** i **II/3** zawierają prawie wyłącznie srebro o strukturze regularnej typu 3C i niewielkie ilości srebra o strukturze heksagonalnej, najprawdopodobniej 4H. Natomiast próbka **II/2** zawiera wyraźnie większą ilość srebra o strukturze heksagonalnej. Struktura krystaliczna próbek z serii II nie jest tak rozdrobiona jak w przypadku próbek z pozostałych serii.

Próbki z serii III wytworzone z laurynianu srebra pod względem fazowym wykazują duże podobieństwo względem siebie w obrębie próbek **III/1** i **III/2**. Obie zawierają głównie srebro Ag-3C, w mniejszej ilości srebro o strukturze heksagonalnej i niezidentyfikowaną fazę

krystaliczną (refleks przy ok. $42^\circ 2\theta$). Próbką **III/3** zawiera głównie srebro Ag-3C i niewielkie ilości srebra o strukturze heksagonalnej, bez obecności refleksu w okolicy $42^\circ 2\theta$.

Próbki serii IV wytworzone na drodze redukcji termicznej pelargonianu srebra mają jakościowo jednakowy skład fazowy co zobrazowano na dyfraktogramach serii IV przedstawionej jako Załącznik 1 do niniejszej rozprawy. Zidentyfikowano srebro metaliczne w kilku odmianach krystalograficznych: Ag-3C, Ag-4H i najprawdopodobniej także Ag-2H. Dodatkowo w zakresie $43-43.5^\circ 2\theta$ występuje wysoki poziom zliczeń sugerujący obecność refleksu szerokiego, dyfrakcyjnego, którego pochodzenia nie udało się zidentyfikować.

W serii V pochodzącej z redukcji stearynianu srebra pod względem fazowym bardzo podobne do siebie są próbki **V/1** i **V/2**. Obie zawierają głównie srebro Ag-3C, w mniejszej ilości srebro o strukturze heksagonalnej i niezidentyfikowaną fazę krystaliczną (szeroki refleks przy ok. $42^\circ 2\theta$). Próbką **V/3** zawiera głównie srebro Ag-3C i niewielkie ilości srebra o strukturze heksagonalnej, bez obecności refleksu w okolicy $42^\circ 2\theta$.

Ze względu na duże rozdrobnienie struktury wykonano szacunkową analizę wielkości kryształitów jedynie głównej, regularnej, fazy srebra zidentyfikowanej w mierzonych materiałach reprezentujących każdą z serii próbek. Wielkość kryształitów oszacowano metodą Scherrera z przybliżeniem sferycznej wielkości kryształitów [89,90]. Wykorzystano do tego zależność pomiędzy wielkością kryształitów a poszerzeniem w profilu linii dyfrakcyjnych.

Wielkość kryształitów wyznaczona została ze wzoru:

$$B_k = \frac{K \lambda}{D_{hkl} \cos \theta} \quad (8)$$

gdzie:

B_k - szerokość refleksu zależna od wielkości kryształitów [rad],

K - stała związana z kształtem,

λ - długość fali promieniowania [\AA],

D - wielkość kryształitów w kierunku prostopadłym do (hkl) [\AA],

θ - kąt Bragga [$^\circ$].

Dla każdej próbki przypisanej odpowiednio do danej serii wytworzonych nanoproszków srebra określono z dokładnością $\pm 1-2$ nm. wielkości krystalitów srebra.

Tab.5. Wielkość krystalitów srebra w poszczególnych nanoproszkach.

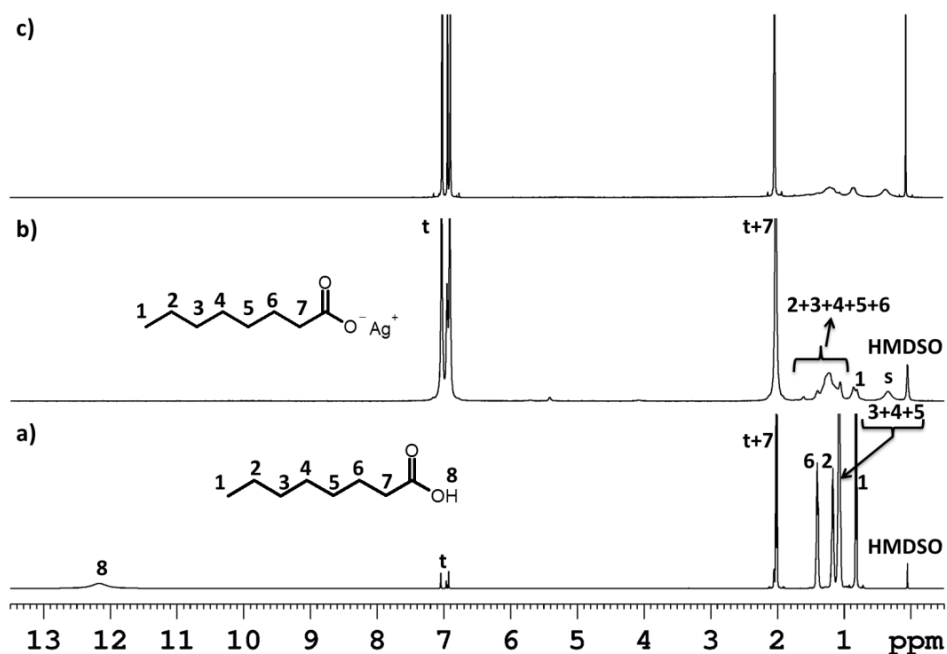
Seria	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3
I (palmitynian srebra)	5 ± 1 nm	8 ± 2 nm	6 ± 1 nm
II (kaprylan srebra)	21 ± 1 nm	14 ± 2 nm	22 ± 2 nm
III (laurynian srebra)	5 ± 1 nm	4 ± 1 nm	13 ± 1 nm
IV (pelargonian srebra)	6 ± 1 nm	16 ± 2 nm	15 ± 2 nm
V (stearynian srebra)	6 ± 2 nm	5 ± 1 nm	17 ± 2 nm

Analizując uzyskane wyniki pochodzące z analizy krystalograficznej nanoproszków srebra wytworzonych z różnych prekursorów srebra zwrócić uwagę należy na występowanie jakościowo jednakowego składu fazowego srebra w badanej próbce. Dodatkowo równomierny rozkład wielkości krystalitów srebra we wszystkich próbkach z danej serii pomiarowej świadczy o sterowalności procesem skalowania produkcji nanoproszku srebra. Jest to ważne, ze względu na utrzymanie powtarzalności otrzymywania nanoproszku srebra dla potrzeb późniejszej produkcji kompozytu srebrowego. Jednakowym składem fazowym oraz niewielkim rozkładem wielkości krystalitów srebra charakteryzowały się próbki nanoproszku srebra wytworzone podczas termicznej redukcji palmitynian srebra.

Dodatkowo, aby sklasyfikować strukturę chemiczną oraz określić poprawny przebieg reakcji syntezy prekursorów i procesu termicznej redukcji prekursorów, próbki kwasów tłuszczowych (kwas kaprylowy, kwas pelargonowy, kwas laurynowy, kwas palmitynowy oraz kwas stearynowy), ich soli srebrowych oraz nanoproszków srebra poddano badaniu NMR [91]. Widma ^1H NMR uzyskano za pomocą spektrometru Bruker Avance III 600 pracującego przy 600,2 MHz, przy użyciu deuterowanego toluenu jako rozpuszczalnika w temperaturze 25°C. Proces deuterowania, czyli zastąpienia atomów wodoru jego izotopem – deuterem, jest konieczny z uwagi na zakłócenia sygnałów protonów rozpuszczalnika, które wygłuszają sygnał protonów substancji analizowanej. Przesunięcia chemiczne są odniesione do TMS z użyciem heksametylodisiloksanu (HMDSO, 0,05 ppm TMS w widmach ^1H NMR) jako wzorca

wewnętrznego. Długość impulsu 90° wynosiła $10\mu\text{s}$, czas repetycji 20s , czas akwizycji $2,18\text{s}$, 16 skanów. Pomiary widma ^1H NMR wykorzystano do określenia struktury substratów i produktów reakcji. Rysunek 61. przedstawia widma ^1H NMR kwasu kaprylowego (a), soli srebra kwasu kaprylowego (b) i nanoproszku srebra z soli srebra kwasu kaprylowego (c) w deuterowanym toluenie, zmierzone w tych samych warunkach instrumentalnych. Przypisanie rezonansów do różnych typów protonów jest przedstawione bezpośrednio na określonych widmach. Struktury chemiczne kwasu kaprylowego i soli srebra kwasu kaprylowego są pokazane na tym samym rysunku. Widmo ^1H NMR kwasu kaprylowego (Rys. 61a.) pokazuje tzw. triplet „1” przy $\delta=0,82\text{ppm}$ odpowiadający kwasowej grupie metylowej ($-\text{CH}_3$), silny sygnał przy $\delta=1,07\text{ppm}$ jest powiązany z trzema grupami metylenowymi „3, 4, 5” ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) zachodzącymi na siebie. Ponadto widmo ^1H NMR pokazuje triplet dla protonów metylenowych „2” bliskich grupie metylowej ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$) przy $\delta=1,17\text{ppm}$. Sygnał grupy metylenowej „6” ($\text{HO-C (O) -CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) pojawia się przy $\delta=1,40\text{ppm}$ i pik związany z protonami metylenowymi „7” blisko grupy karboksylowej ($\text{HO-C (O) -CH}_2\text{-}$) jest nałożony na sygnał rozpuszczalnika „t” przy $\delta = 2,02\text{ppm}$. Obecność grupy karboksylowej „8” potwierdza sygnał przy $\delta=12,17\text{ppm}$. Widmo ^1H NMR o wysokiej rozdzielczości soli srebra kwasu kaprylowego pokazano na rysunku 61b., sygnały „t” ($\delta \approx 7$ i 2ppm) i „s” ($\delta = 0,4\text{ppm}$) są związane z toluenem- D_8 i wodą (zanieczyszczenie) odpowiednio. W porównaniu z widmem kwasu kaprylowego (Rys. 61a.) zanika sygnał związany z protonem z grupy karboksylowej. Efekt ten potwierdza zajście drugiego etapu reakcji wytworzenia prekursorów nanoproszków srebra. Pozostałe sygnały łańcucha alifatycznego pozostają na podobnych pozycjach. Zmiana zmniejszenia intensywności i poszerzenie sygnałów pik protonów łańcucha alifatycznego jaką obserwujemy porównując widma kwasu kaprylowego i soli srebra kwasu kaprylowego związana jest agregacją srebra podczas rozpuszczania w toluenie soli srebra kwasu kaprylowego. Dzięki temu możemy obserwować widmo nanocząstek ze srebrnym rdzeniem i organiczną otoczką o niewielkiej ruchliwości. Efekt ten może być również częściowo spowodowany ewentualną obecnością bardzo małej ilości neutralnego srebra (Ag^0), które jest paramagnetyczne i wpływa na relaksację spinów jądrowych 1 . Rysunek 61c. przedstawia widma ^1H NMR o wysokiej rozdzielczości zawiesiny nanoproszku srebra powstałego z termicznej redukcji prekursora w toluenie. Widmo jest prawie takie samo, jak to ukazujące sól srebrną kwasu kaprylowego (Rys. 61b.), obserwuje się tylko większe poszerzenie sygnałów protonów alifatycznych, a silniejsze ograniczenie ruchliwości związane jest z wyżej wymienionymi efektami. Widma ^1H NMR dla reszty badanych wyższych kwasów karboksylowych, soli srebrnych wyższych kwasów karboksylowych i nanocząstek

srebrowych uzyskanych na drodze termicznej redukcji prekursorów zostały przedstawione jako Załącznik nr 1.



Rys. 61. Widmo ¹H NMR kwasu kaprylowego (a), soli srebra kwasu kaprylowego (b) i nanoproszku srebra powstałego z redukcji kaprylanu srebra (c) w toluenie-D₈ („t”). Sygnał „s” jest związany z wodą w rozpuszczalniku.

Podczas analizy próbek przy pomocy magnetycznego rezonansu jądrowego uzyskano widma NMR świadczące o poprawnym przebiegu reakcji syntezy metaloorganicznej wytwarzanych soli srebrowych, oraz redukcji tych soli do nanoproszków srebra. Dodatkowo potwierdzone tym samym zostały stawiane założenia względem procesu termicznej redukcji części organicznych przy wytwarzaniu nanocząstek srebra. Odparowanie nadmiernej części organicznej, agregacja jonów srebra tworzących rdzeń srebrowy, oraz obecność niewielkiej pozostałości organicznej w postaci otoczki ziarna nanosrebrowego posiada swoje uzasadnienie w obecności oraz szerokości opisanych powyżej sygnałów widma ¹H NMR dla poszczególnych grup badanych próbek.

6. Opracowanie technologii wytwarzania kompozytu na bazie nanoproszku srebra

Proces przygotowania gotowego kompozytu na bazie nanoproszku srebra wymagał opracowania oraz doboru odpowiednich metod homogenizacji wstępnej materiału sypkiego w postaci aglomeratów nanoproszku srebra. Z uwagi na końcowy etap pozyskiwania nanoproszku srebra tj. etap suszenia produktu, następuje zagęszczenie proszku przy odparowaniu metanolu użytego do płukania nanoproszku srebra. Poprzez zagęszczenie proszku tworzą się fizyczne aglomeraty o różnych kształtach oraz wielkości, dlatego należy je przed dalszymi badaniami poddać procesowi homogenizacji.

W ramach badań nad wpływem technik homogenizacji na stabilność oraz zawieszalność nanocząstek przygotowano nanoproszki srebra wytworzone na drodze redukcji termicznej soli srebrowych wyższych kwasów karboksylowych nazywanych prekursorami nanosrebra [52]. Na potrzeby przeprowadzenia analizy wykonano zawiesiny nanoproszków srebra o następujących oznaczeniach.

1. nanoproszek srebra z rozkładu stearynianu srebra - nAg_STE,
2. nanoproszek srebra z rozkładu laurynianu srebra - nAg_LAU,
3. nanoproszek srebra z rozkładu kaprylanu srebra - nAg_KAP,
4. nanoproszek srebra z rozkładu pelargonianu srebra - nAg_PEL,
5. nanoproszek srebra z rozkładu palmitynianu srebra - nAg_PAL.

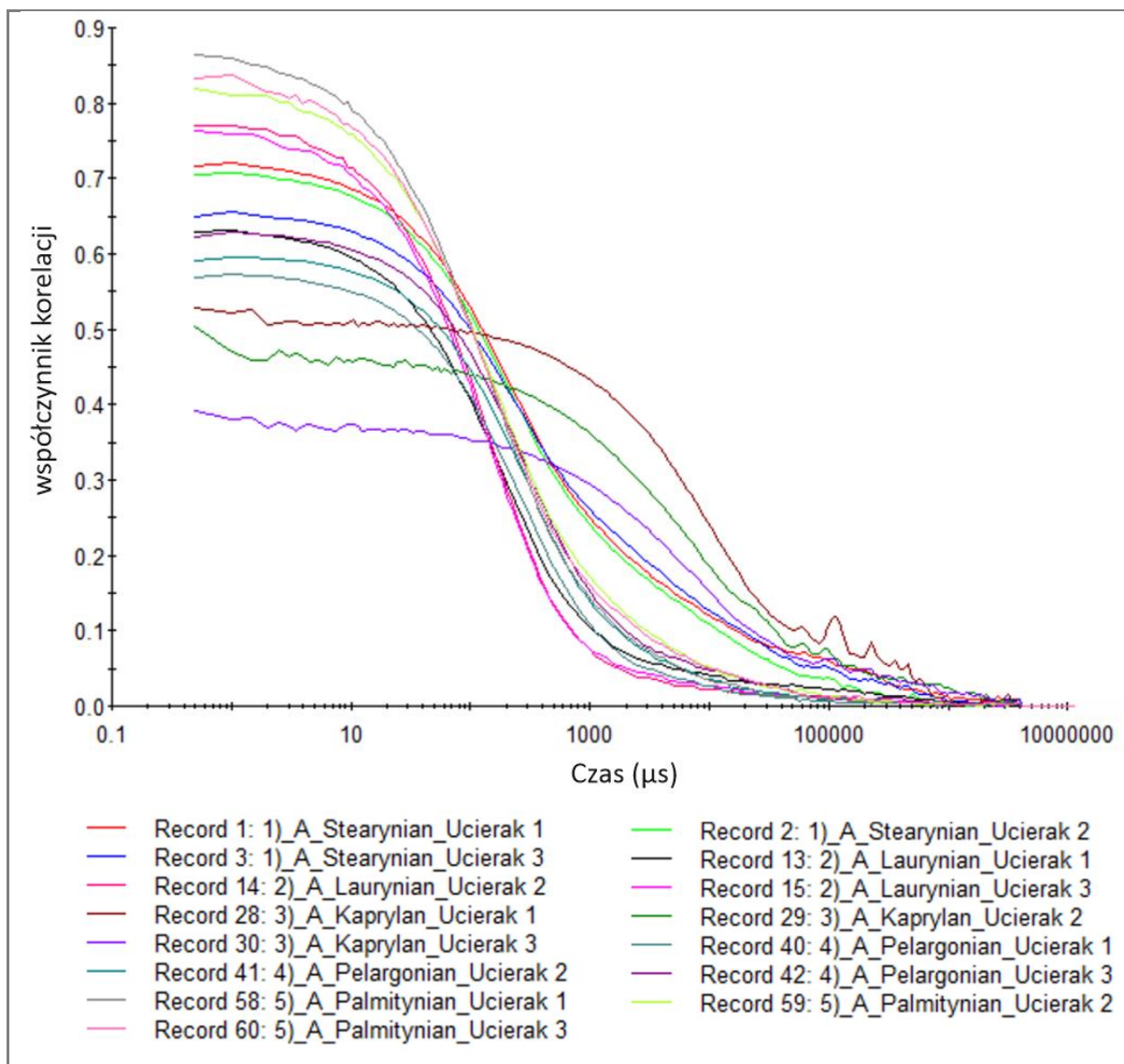
Przygotowanie zawiesiny nanoproszków w rozpuszczalniku organicznym miało charakter eksperymentalny. Proces homogenizacji materiału sypkiego przeprowadzono w rozpuszczalniku organicznym, do oznaczenia wybrano przedstawiciela z grupy arenów - metylobenzen (toluen). Wybór podyktowany był trwałością wiązań w cząsteczce metylobenzenu, co definiuje jego obojętność wobec spontanicznych reakcji chemicznych mogących zajść podczas homogenizacji, dodatkowo wykazuje on mniejszą szkodliwość aniżeli ksylen czy benzen [92]. Oznaczenie stabilności ziaren srebrowych w obecności rozpuszczalnika ma ogromny wpływ na proces dalszej homogenizacji nanoproszków z poszczególnymi składowymi kompozytu. Próba stabilności nanoproszków srebra pozwoli na określenie czy konkretny, uzyskany podczas procesu termicznego nanoproszek wykazuje zmiany w swojej budowie i czy stworzy stabilny układ ze składowymi kompozytu. Badanie to pozwoliło wyłonić najlepszy prekursor nanoproszku srebra, stanowiący materiał do dalszych

badania nad składem kompozytu nanosrebrowego. Aby oznaczyć wpływ homogenizacji na stabilność i zawieszalność nanocząstek przyjęto następującą procedurę homogenizacji:

1. Ucieranie mechaniczne przy użyciu ucieraka moździerzowego RM200 firmy Retsch. Ustawiono wielkość szczeliny pomiędzy pistelem a misą ucieraka na 10um. Czas pracy - 90 minut.
2. Homogenizacja ultradźwiękowa przy użyciu myjki ultradźwiękowej o mocy 180W. Czas pracy - 15 minut.
3. Homogenizacja ultradźwiękowa przy użyciu sonotrody UP400S o mocy 400W i częstotliwości do 24kHz firmy Hielscher. Amplituda trzpienia - 100%, 100% mocy, czas pracy - 15 minut.

Do oznaczenia stabilności i zawieszalności nanocząstek srebra użyto techniki DLS. W czasie badania metodą dynamicznego rozpraszania światła możliwy jest pomiar ruchów Browna. Wiązka światła padającego na próbkę jest rozpraszana przez cząstki zawieszone w roztworze. Powoduje to drganie cząstek oraz wypromieniowanie wtórnych fal elektromagnetycznych sczytywanych przez detektor. Pozwala to na określenie stopnia dyspersji zawieszonych cząstek oraz pośredni pomiar ich wielkości. Badanie wykonano przy pomocy urządzenia Zetasizer Nano-S firmy Malvern. Wyniki homogenizacji nanoproszków srebra pochodzących z różnych prekursorów przedstawiono w postaci wykresów korelacyjnych tzw. korelogramów, które uwzględniają stopień nielosowości w pozornie losowym zbiorze danych jakim są odczyty pomiarów zawieszenia, a co za tym idzie i stabilności nanocząstek w układzie dynamicznym. Im wyższym stopniem współczynnika korelacji charakteryzuje się próbka, tym większa jest jej stabilność [93]. W odniesieniu do przebiegu samej funkcji wykresu ważny jest również czas sedymentacji i przebieg spadku krzywej na wykresie. Wszelkie załamania krzywej oraz powolny jej spadek determinują duże rozproszenie cząstek charakterystyczne dla większych agregatów, a tym samym świadczą o nieprawidłowym przebiegu procesu homogenizacji. Na rysunku 62. przedstawiono wyniki zawieszalności i stabilności dla nanocząstek srebra po homogenizacji mechanicznej.

Pozostałe wyniki stabilności i zawieszalności nanocząstek poddanych procesowi homogenizacji przy użyciu myjki ultradźwiękowej oraz sonotrody przedstawiono w postaci korelogramów w Załączniku nr 2.



Rys. 62. Zestawienie korelogramów nanoproszków po homogenizacji mechanicznej.

Na przykładzie powyższego korelogramu odczytać można, iż krzywe pochodzące od nanoproszku redukowanego z palmitynianu srebra wykazują wysoka powtarzalność względem reszty badanych próbek. Współczynnik korelacji tego nanoproszku dla trzech próbek mieści się w przedziale 0,82 – 0,88. Oznacza to wysoką stabilność nanocząstek względem użytego rozpuszczalnika. Przebieg krzywej względem czasu opadania ma charakter jednostajny, bez licznych załamania, co świadczy o prawidłowym przebiegu procesu homogenizacji. Pozostałe wyniki sugerują, że reszta badanych nanoproszków tworzy mniej stabilne i niejednorodne zawiesiny względem zastosowanego procesu homogenizacji.

Podobną tendencję, czyli najwyższą stabilność i zawieszalność nanoproszku srebra pochodzącego z rozkładu palmitynianu srebra, zauważyć można biorąc pod uwagę wyniki homogenizacji ultradźwiękowej przy użyciu myjki ultradźwiękowej oraz sonotrody UP400S. Współczynnik korelacji dla nanoproszku z palmitynianu srebra mieści się w przedziale 0,85-0,9 przy użyciu myjki ultradźwiękowej, po użyciu sonotrody przedział współczynnika korelacji wyniósł 0,8 - 0,9.

W ramach określenia wpływu procesów homogenizacji wstępnej nanoproszku srebra można wysunąć wniosek, iż najstabilniejszym materiałem poddanym procesowi homogenizacji jest nanoproszek srebra uzyskany z rozkładu palmitynianu srebra. Pozostałe nanoproszki pochodzące z termicznej redukcji pozostałych prekursorów srebra wykazują zdecydowanie niższy współczynnik korelacji względem wpływu procesów homogenizacji, dla którego odnotowano wartość poniżej 0,8. Świadczy to o ich zmniejszonej podatności na procesy uśredniania (homogenizacji) materiału, oraz braku podatności na badane techniki dyspersji. Dodatkowo ich rozkład krzywych na korelogramie posiada liczne załamania, co dowodzi obecności zróżnicowanej pod względem wielkości frakcji aglomeratów, co przekłada się na brak sterowalności procesów wytwarzania nanoproszków pochodzących z redukcji organicznych soli srebra takich jak kaprylan srebra, pelarnonian srebra, laurynian srebra oraz stearynian srebra. Również wysokie zróżnicowanie spadków krzywych odczytanych z korelogramów obrazuje brak stabilności i zawieszalności po procesie homogenizacji.

Analizując wyniki otrzymane podczas wykonywania oznaczeń wpływu poszczególnych składowych procesu wytwarzania nanoproszku srebra podjęto decyzję o wyłączeniu z dalszych badań tj. opracowanie technologii kompozytu nanosrebrowego do wytwarzania warstw srebrowych materiału badawczego, nanoproszków srebra otrzymanych z termicznej redukcji kaprylanu srebra, pelargonianu srebra, laurynianu srebra oraz stearynianu srebra. Decyzja ta umotywowana była dużą niestabilnością rozkładu uziarnienia nanoproszków, brakiem sterowalności procesem wytwarzania nanocząstek srebra, oraz innymi parametrami wynikającymi z wykonanych jak dotąd badań i oznaczeń.

Kompozycja nośnika organicznego – osnowa polimerowa

Nośnik organiczny stanowiący swoisty materiał osnowy polimerowej to roztwór żywicy organicznej w mieszaninie rozpuszczalników. Dodatkowo stosuje się również dodatki modyfikatorów pełniących rolę plastyfikatorów, środków zmniejszających napięcie

powierzchniowe oraz środków wspomagających zwilżanie ziarna oraz materiał podłoża. Głównym zadaniem osnowy polimerowej jest stworzenie jednorodnej mieszaniny wraz z fazą funkcjonalną, które stanowią ziarna nanoproszku. Nośnik musi być tak dobrany, żeby zapewnić reologiczne właściwości, które pozwolą na swobodny proces nanoszenia kompozytu na podłoże. Musi on wytworzyć gładką, oraz jednorodną fazę funkcjonalną, która w momencie aplikacji pozwoli osiągnąć wyrównanie warstwy bez efektu nadmiernej rozplywności. Dobry nośnik organiczny przede wszystkim powinien stanowić integralną część z resztą kompozytu, nie powinien ulegać rozwarstwieniu w czasie oraz nie może obniżać żywotności wytwarzanego kompozytu. Po wstępnym procesie suszenia stanowi on podstawę do wytworzenia adhezji srebra do podłoża na czas dalszej obróbki procesowej.

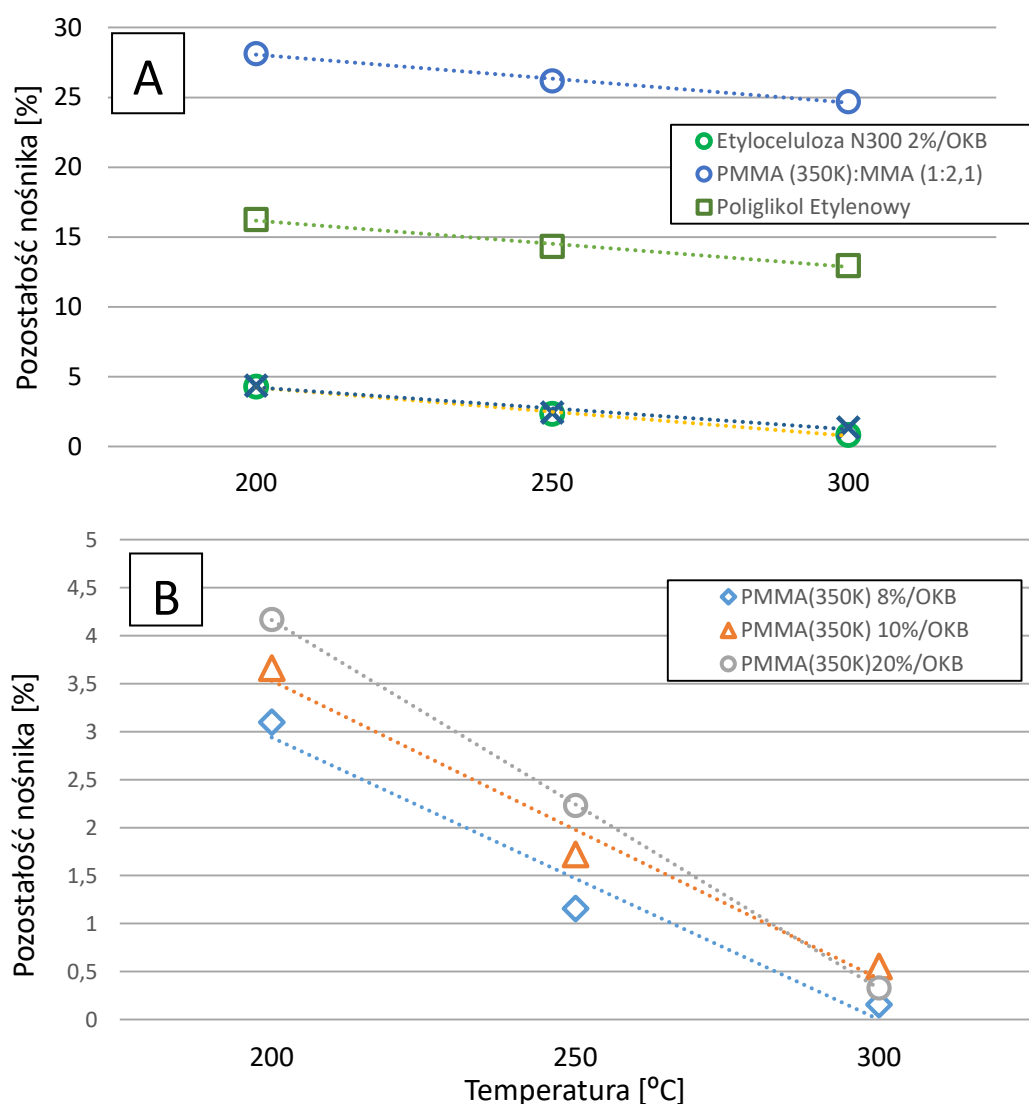
W tradycyjnych kompozytach srebrowych nośnik ulegał utlenieniu w temperaturze powyżej 400°C, a podstawowy materiał srebrowy tworzył spieki w przedziale 600-1000°C, co wykluczało użycie aluminium oraz miedzi jako materiału podłoża. Dlatego też wstępne badania nad kompozycją nośnika organicznego ukierunkowano na osiągnięcie temperatury utlenienia nośnika organicznego w temperaturze nieprzekraczającej 300°C. W ramach badań przebadano różne polimery, oraz substancje organiczne mogące stanowić podstawę do wytworzenia osnowy polimerowej i jednocześnie pozwalające na ich swobodne usunięcie w przedziale temperaturowym od 200 do 300°C.

W ramach badań wstępnych wyselekcjonowano następujące związki organiczne mogące spełniać powyższe założenia jako nośnik organiczny:

- etyloceluloza N300 w stężeniu 2% wag. względem rozpuszczalnika (α -terpineol nr CAS 98-55-5),
- polimetakrylan metylu (PMMA) Mw. 350000 w stężeniu 8, 10 i 20% wag. względem rozpuszczalnika (Octanu 2-(2-butoksyetoksy)etylu (OKB),
- glikol polietylenowy (PEG),
- paraloid B67 (akrylowa żywica na bazie metakrylanu izobutylowego) w stężeniu 5% wag. względem rozpuszczalnika (α -terpineolu nr CAS 98-55-5),
- polimetakrylan metylu (PMMA) Mw 350000 w stosunku 1:2,1 względem MMA (metakrylanu metylu nr CAS 80-62-6).

Wszystkie używane podczas badań roztwory sporządzane były w temperaturze 45°C, mieszano je przy użyciu mieszadła magnetycznego od 5 do 15 godzin, do momentu całkowitego rozpuszczenia polimeru oraz uzyskania klarownego roztworu. Tak przygotowane roztwory

poddawano wygrzewaniu przez okres 60 minut w trzech różnych temperaturach: 200°C, 250°C oraz 300°C, aby określić procentową pozostałość względem masy początkowej. Z każdego roztworu pobrano dokładnie po 1 gramie próbki +/- 0,001 g. i umieszczono we wcześniej wytrawionych oraz przepalonych w temperaturze 850°C przez 3 godziny tyglach porcelanowych. Każdą próbkę pobrano trzykrotnie celem uśrednienia ewentualnego błędu pomiarowego wagi analitycznej. Wyniki zostały przedstawione na rysunku 63. Podczas wygrzewania badanych roztworów w pierwszej fazie nastąpiło odparowanie rozpuszczalnika i zagęszczenie żywic organicznych, następnie zaobserwowano ubytek masy badanych polimerów.



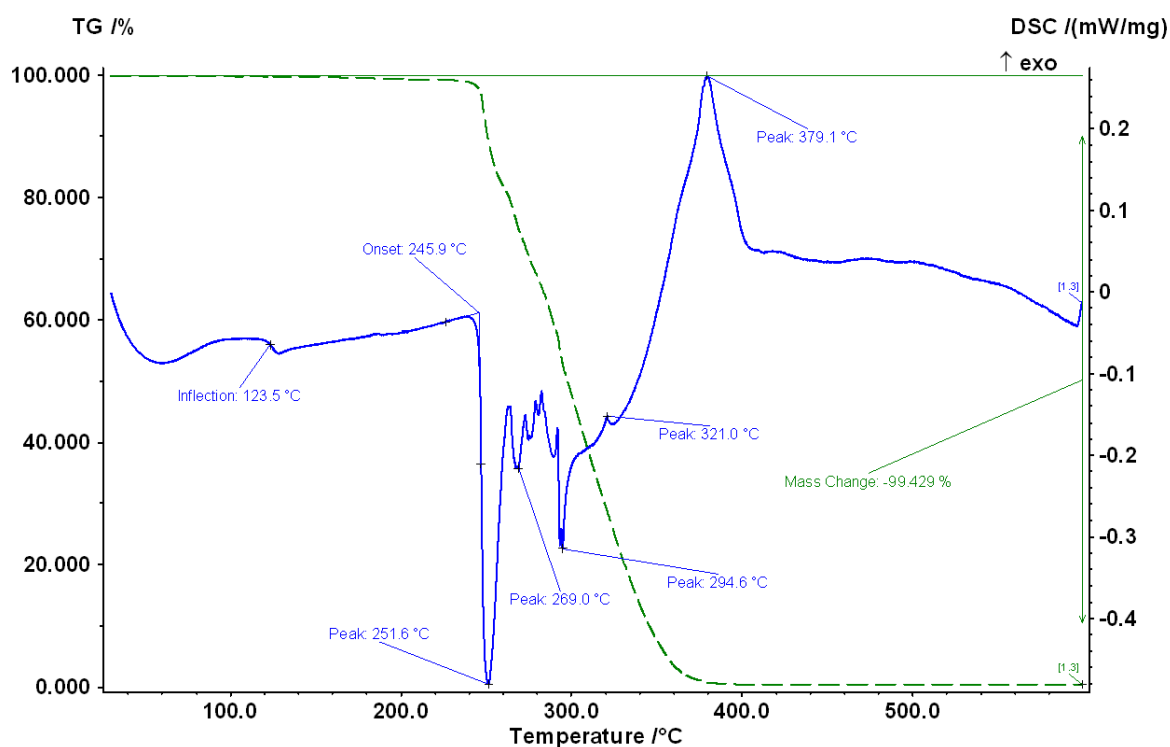
Rys. 63. Wyniki ubytku masy wybranych nośników organicznych poddanych wygrzewaniu przez 60 minut w temperaturze 200°C, 250°C oraz 300°C.

Część A - N300, PMMA 1:2,1 MMA, PEG, B67.

Część B – PMMA 8%, PMMA 10%, PMMA 20%.

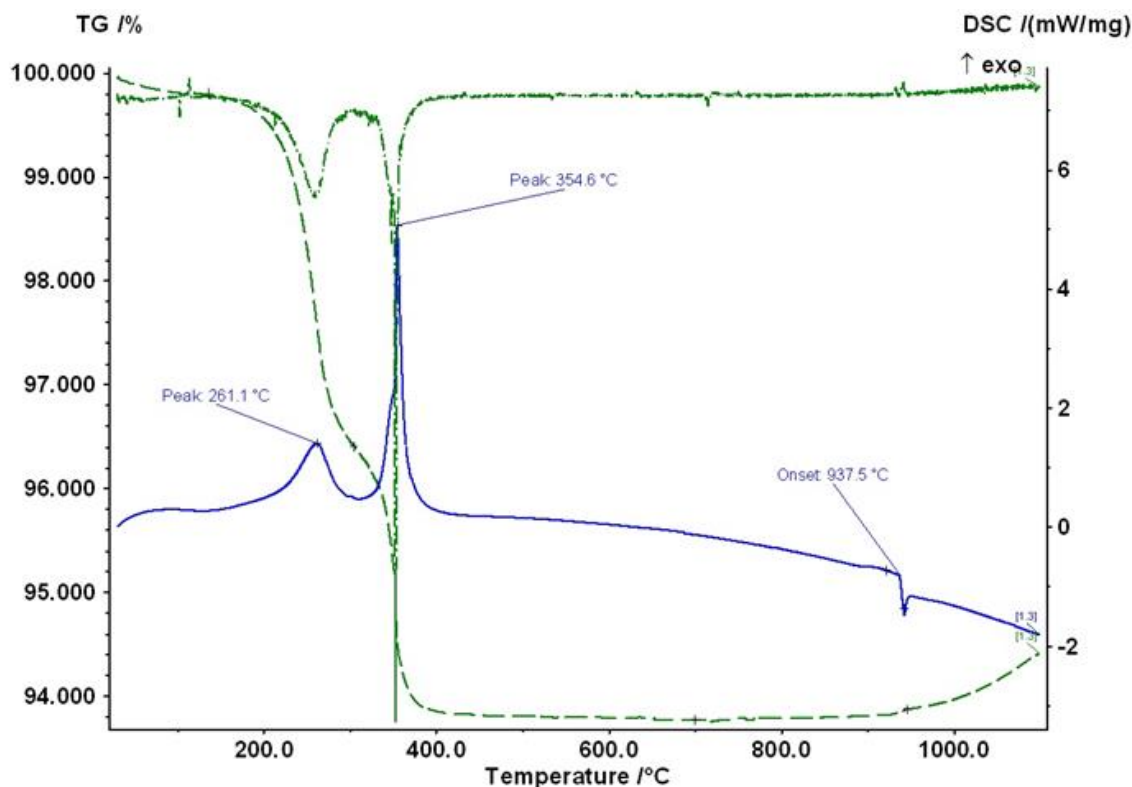
Analizując uzyskane wyniki widać wyraźnie, że żywica PMMA 350k w trzech kolejno malejących stężeniach 20%, 10% oraz 8% względem rozpuszczalnika (OKB) charakteryzuje się najmniejszą pozostałością masy po procesie redukcji termicznej w 200°C, 250°C i 300°C. Pozostała część polimerów użytych w badaniu wykazała znacznie mniejszy ubytek masy w odniesieniu do swojej początkowej wartości, a co za tym idzie, nie spełnia ona wymagań postawionych względem wstępnych założeń postawionych nośnikowi organicznemu.

W ramach dalszej charakterystyki wykonano również analizę termogravimetryczną wariantu nośnika o największym ubytku masy po procesie redukcji termicznej. Działanie to miało na celu wstępne oszacowanie przedziału temperaturowego wypalania kompozytu. Dodatkowo wykonano również analizę TG nanoproszku srebra w kompozycji z 8% PMMA w OKB w stosunku wagowym 80:20 [94] celem określenia wpływu temperatury i charakterystyki całego procesu wypalania. Podczas procesu dekompozycji PMMA Mw. 350 000 znaczący ubytek masy zaobserwowano w przedziale temperatur 245,9°C do 379,1°C z dużym pikiem endotermicznym w temperaturze 251,6°C. Wyniki przedstawiono na rysunku 64.



Rys. 64. Termogram przedstawiający temperaturę dekompozycji PMMA Mw 350k zawieszzonego w octanie 2-(2-butoksyetoksy)etylu w stężeniu 8% wag.

Wykres przedstawiający ubytek masy nanoproszku srebra i nośnika organicznego jako kompozytu przedstawiono na rysunku 65.



Rys. 65. Termogram przedstawiający temperaturę dekompozycji nanoproszku srebra zawieszzonego w fazie nośnika organicznego.

Analizując termogram określono przedział temperaturowy dekompozycji nanoproszku srebra w obecności nośnika organicznego biorąc pod uwagę największe ubytki masy zaznaczone na wykresie. Przedział ten można było określić pomiędzy 261,1°C a 354,6°C. W ramach wcześniejszych założeń jakie postawiono wobec nośnika organicznego przyrównując oba termogramy widoczne na rysunkach 64. i 65. potwierdzono, że najlepszym nośnikiem będzie PMMA Mw 350 000 w stężeniu 8% wag. w stosunku do OKB. Analizując początkowe temperatury ubytku masy w przypadku potencjalnego nośnika wymagane jest, aby rozpoczął proces dekompozycji w nieco niższej temperaturze niż materiał bazowy, którym jest nanoproszek srebra. Spowoduje to wyrównanie powierzchni mokrej warstwy srebra podczas spiekania oraz zapewni równomierne wyrównanie się warstwy na mokro pozostawiając spiek bez nadmiernych ubytków w postaci niekontrolowanych nieciągłości w warstwie.

Wytwarzanie kompozytu srebrowego

Skład kompozytu srebrowego oparto na dotychczasowych pracach badawczych prowadzonych w tym zakresie w ramach badań nad tematyką doktoratu oraz niezależnych badaniach w ramach projektów badawczych we współpracy z Politechniką Warszawską, Instytutem Technologii Materiałów Elektronicznych, oraz firmą Abraxas [94-97]. Kompozyt ten charakteryzuje znaczny udział fazy stałej (aktywnej) w postaci nanoproszku srebra oraz dodatki zapewniające odpowiednią reologię, tak aby powstały produkt mógł zostać zaaplikowany na podłoże odpowiednią techniką. W skład kompozytu wchodzi:

1. 60 % nanoproszku srebra, jako faza aktywna.
2. 20% roztworu 8% PMMA w Octanie 2-(2-butoksyetoksy)etylu, jako faza ułatwiająca spiekanie.
3. 8 % Ftalanu dibutyli, jako faza zapewniająca odpowiednią reologię.
4. 2% Palmitynian srebra, jako dodatek do fazy aktywnej i dodatek reologiczny.
5. 10% Dynol 960, jako środek emulgujący, zapewniający odpowiednią zwilżalność i reologię.

Poniżej przedstawiono opisowo proces technologiczny wytwarzania kompozytu srebrowego. Na rysunkach 66. i 67. przedstawiono ucierak miedzowy RM200 firmy Retsch i trójwalcarkę firmy Exakt, których używano w procesie wytwarzania kompozytu na bazie nanoproszku srebra.



Rys. 66. Ucierak miedzowy RM200.



Rys. 67. Trójwalcarka Exakt.

W procesie odmierzano odpowiednią ilość fazy aktywnej w postaci nanoproszku srebra do miedzera agatowego i w obecności toluenu ucierano ręcznie przez 10 minut celem wstępnej homogenizacji. Ilość toluenu musi być wystarczająca, aby mogła zwilżyć nanoziarna srebrowe, a ucieranie odbywało się „na mokro”. Jest to niezbędny zabieg z uwagi na delikatne

rozpuszczanie pozostałości organicznych w postaci otoczki organicznej w toluenie. Gwarantuje to lepsze ujednorodnienie materiału, oraz ułatwia proces spiekania. Następnie zawiesinę nanoproszku srebra w toluenie umieszczono w zlewce i prowadzono 15 minutowy proces homogenizacji przy użyciu homogenizatora ultradźwiękowego firmy Hielscher. Po tym czasie całość przeniesiono do miski mechanicznego ucieraka móżdżerowego RM200 firmy Retsch i pozostawiono do czasu całkowitego odparowania toluenu. Następnie odmierzone 20% nośnika organicznego i umieszczono w misce ucieraka móżdżerowego razem z nanoproszkiem srebra. Fazę aktywną i nośnik organiczny ucierano przez kolejne 15 minut. Po tym czasie wprowadzono pozostałe składniki takie jak Ftalan Dibutyli, Palmitynian srebra oraz Dynol 960 i ponownie ucierano przez 60 minut. Po tym czasie otrzymaną pastę przeniesiono z miski ucieraka na walce trójwalcarki firmy Exakt i przeprowadzono proces homogenizacji końcowej kompozytu. Materiał zebrano do naczynia zbiorczego celem skonfekcjonowania.

7. Proces wytwarzania warstw srebrowych na powierzchni szynotorów.

7.1. Przygotowanie powierzchni podłoża.

Aby uzyskać spójną warstwę o dobrej adhezji do podłoża przeprowadzono na początku badania dotyczące metod przygotowania powierzchni materiału bazowego. Biorąc pod uwagę przemysłowy oraz wdrożeniowy charakter badań w ramach pracy doktorskiej nie zastosowano trawienia chemicznego oraz żadnych innych procesów obróbki chemicznej materiału podłoża. Motywacją do opracowania alternatywnej metody czyszczenia powierzchni było niebezpieczeństwo oraz skomplikowane procesy stosowania wytrawiania chemicznego powierzchni jako obróbki wstępnej stosowanej w galwanizerniach. Dodatkowo biorąc pod uwagę elementy wielkogabarytowe, jakie często stosowane są w przypadku szyno-torów średniego i wysokiego napięcia, utrudniają one cały proces obróbki chemicznej, który często polega na zanurzeniu całego elementu w kąpeli trawiącej. W ramach prac skupiono się na metodach fizycznych czyli tzw. obróbce mechanicznej powierzchni materiału podłoża.

Aby wyznaczyć prawidłową fizyczną metodę oczyszczania powierzchni materiału bazowego tj. aluminium oraz miedzi, przeprowadzono pomiary zwilżalności powierzchni oczyszczanej różnymi technikami mechanicznymi, tak aby określić ich wpływ na mikrostrukturę wytwarzanych warstw oraz ich adhezję.

Biorąc pod uwagę możliwości mechanicznych metod oczyszczania podłoża zaproponowano następujące techniki: czyszczenie przy użyciu lasera, piaskowanie oraz szlifowanie, dodatkowo wprowadzając różne warianty ustawienia lasera oraz materiały ściernie o różnej gradacji. Wybór tych konkretnych metod podyktowany był charakterem aplikacyjnym badań w ramach doktoratu. Wzięto pod uwagę ogólną dostępność materiałów i sprzętów, duże gabaryty podłoży przeznaczonych do czyszczenia oraz brak skomplikowanych procedur przygotowawczych. Dokładne parametry wybranych metod przedstawiono w Tabeli 6.

Tab.6. Zestawienie metod oczyszczania powierzchni wraz z parametrami technicznymi.

Metoda	Parametry
Piaskowanie	Piasek 0,1mm
	Piasek 0,5mm
Papier ścierny	Krążek o gradacji 120
	Krążek o gradacji 320
Laser czerwony	1 przejście lasera; moc 50%; częstotliwość 45; prędkość 1150 m/s
	1 przejścia lasera; moc 50%; częstotliwość 50; prędkość 2200 m/s
	2 przejścia lasera; moc 50%; częstotliwość 45; prędkość 1150 m/s

Wszystkie próbki przed procesem czyszczenia zostały odłuszczone benzyną ekstrakcyjną celem usunięcia zabrudzeń organicznych, a następnie po czyszczeniu mechanicznym odpylone przy użyciu sprężonego powietrza, tak aby pozbyć się pyłów i wtrąceń szlifowanego materiału. Podczas określenia wpływu metod oczyszczania podłoża na uśrednioną wartość kąta zwilżania aplikowanego kompozytu wprowadzono piaskowanie, mechaniczne oczyszczanie szlifierką oscylacyjną oraz zabiegi przy użyciu lasera czerwonego o długości fali 1064 nm. Podczas badania metod piaskowania próbki podłoży umieszczano w komorze zamkniętej, gdzie trzy z nich traktowane były strumieniem mieszaniny powietrza i piasku kwarcowego o uziarnieniu 0,1 mm, a kolejne trzy mieszaniną powietrza i piasku kwarcowego o uziarnieniu 0,5 mm. Przy próbach z użyciem szlifierki oscylacyjnej przygotowywano trzy podłoża z użyciem papieru ściernego o gradacji 120 (P120), oraz trzy próbki z użyciem papieru ściernego o gradacji 320 (P320). Następnie, kolejne trzy podłoża poddano ablacji laserowej przy 1-krotnym przejściu lasera, z założoną mocą wiązki 50%, częstotliwością 45 Hz, oraz prędkością przejścia 1150 m/s. Kolejna próba ablacji dla trzech próbek podłoża zakładała również 1-krotne przejście lasera, moc 50%, częstotliwość 50 Hz, oraz prędkość przejścia 2200 m/s. Wykonano również

2-krotne przejście lasera dla trzech próbek podłoży z mocą 50%, częstotliwością 45 Hz oraz prędkością 1150 m/s.

Badania zwilżalności czyszczonych podłoży aluminiowych i miedzianych przeprowadzono metodą tzw. „siedzącej kropli” [98,99]. Do tego celu wykorzystano goniometr firmy OSSILA (Contact Angle Goniometer) przedstawiony na rysunku 68. Metoda ta polega na wyznaczeniu kąta zwilżania przy pomocy kamery cyfrowej analizującej kształt pojedynczej kropli osadzonej na badanym podłożu. Kształt aplikowanej na podłoże kropli kompozytu jest rejestrowany przez kamerę cyfrową i przy pomocy odpowiedniego oprogramowania obraz jest powiększany i poddawany analizie w wyniku czego uzyskuje się graficzny zapis wartości kąta zwilżania próbki daną cieczą.

System pomiarowy składa się z następujących części:

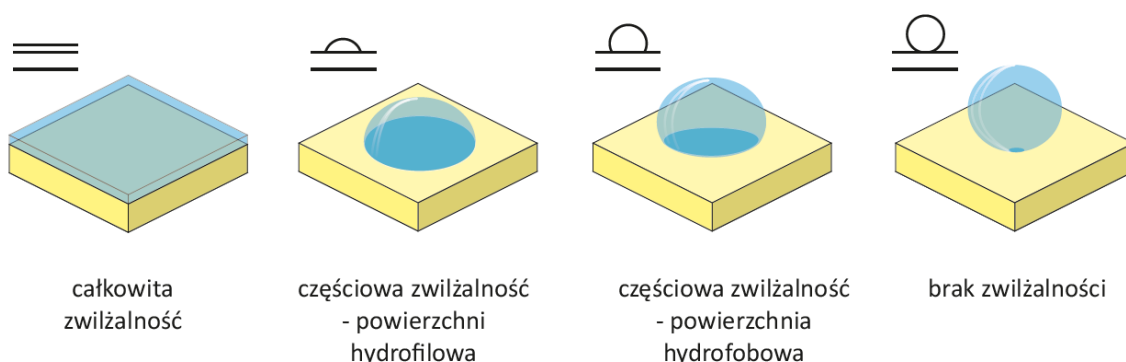
1. Przesuwny stolik pozycjonujący za pomocą śrub - na stoliku umieszcza się badaną próbkę.
2. Układ optyczno-pomiarowy z rejestracją przy użyciu kamery cyfrowej. Rejestruje on kształt kropli i przesyła do komputerowego systemu zarejestrowany kształt kropli.
3. Strzykawka dozująca ciecz pomiarową - mocowana w specjalnym uchwycie.
4. Źródło światła o możliwym do regulacji natężeniu, służące do poprawnego oświetlenia kropli pomiarowej.



Rys. 68. Aparatura pomiarowa – goniometr firmy OSSILA.

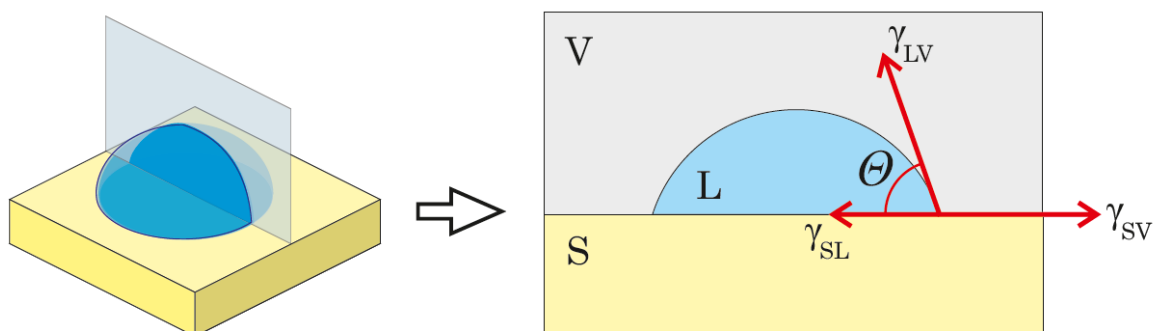
Podczas pomiaru zwilżalności podłoża mierzono kąt zwilżania kropli „siedzącej”. Motywacją do prowadzenia tego rodzaju badania było określenie poprawnej metody mechanicznej oczyszczania podłoży aluminiowych i miedzianych oraz określenie tzw. okna technologicznego powiązanego z kątem zwilżania oraz parametrami adhezyjnymi warstwy.

Zwilżalnością określamy właściwość substancji w postaci cieczy do oddziaływania z ciałami stałymi na skutek powstałego napięcia powierzchniowego na granicy dwóch faz. Na jej wartość wpływ może mieć wiele czynników między innymi rodzaj cieczy (w domyśle rozpuszczalnika) i materiału podłoża, oddziaływania chemiczne i fizyko-chemiczne oraz struktura fizyczna powierzchni badanego materiału. Zazwyczaj podstawowym pomiarem zwilżalności jest określenie czy ciecz zwilża powierzchnię badanego materiału, czyli w jakim stopniu zaaplikowana kropla cieczy odbiega od kształtu sferycznego. Poniżej (Rys. 69.) przedstawiono 4 możliwości niesparametryzowanego kształtu kropli i zdefiniowano ich zwilżalność.



Rys. 69. Różne stopnie zwilżania powierzchni kroplą.

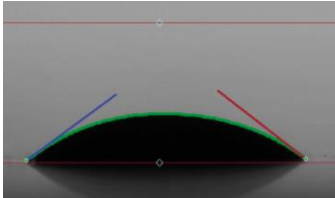
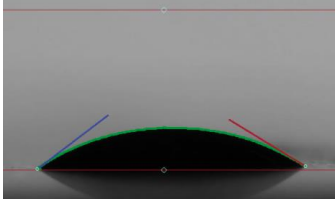
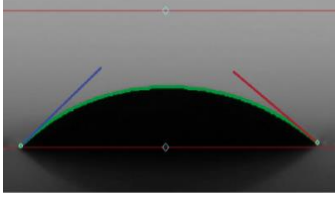
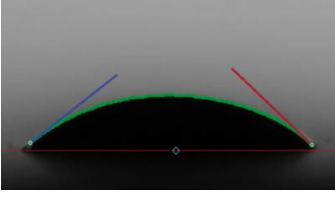
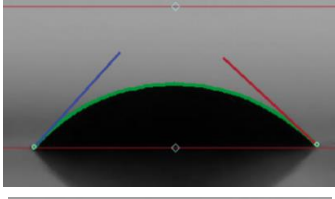
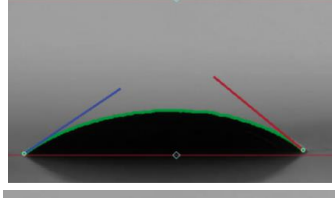
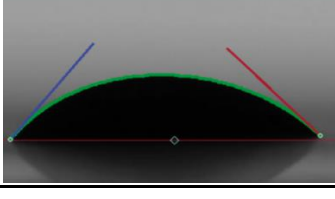
W ramach badania przy użyciu odpowiedniego oprzyrządowania określano kąt zwilżania podłoża. Kąt zwilżania Θ to kąt, jaki można wyznaczyć pomiędzy tworzącą się styczną do powierzchni kropli cieczy pomiarowej, która została osadzona na powierzchni badanego ciała stałego w punkcie styku trzech faz: gazowej (V), ciekłej (L) i stałej (S).



Rys. 70. Graficzna interpretacja kąta zwilżania – równanie Younga, bilans energetyczny dla punktu równowagi trzech faz: stałej (S), ciekłej (L) i gazowej (V).

Oczyszczone podłoża mocowane były na poziomowanym stoliku goniometru, specjalną strzykawką dozowano na podłoże kroplę przygotowanego wcześniej kompozytu. Wyniki wyznaczenia kąta zwilżania przedstawiono w Tabeli 7.

Tab. 7. Zestawienie pomiarów kąta zwilżania dla różnych metod oczyszczenia podłoża.

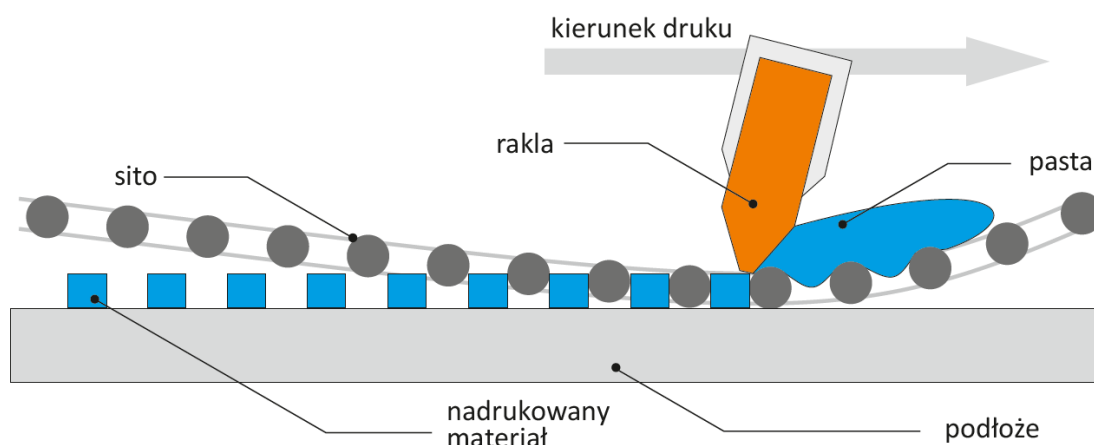
Metoda czyszczenia podłoża	Lewy kąt kropli	Prawy kąt kropli	Średni kąt zwilżania	Kropla
P120 - szlifowanie - odpylanie - odtłuszczenie	36,04°	37,46°	36,75°	
P320 - szlifowanie - odpylanie - odtłuszczenie	37,15°	31,36°	34,26°	
Piaskowanie 0,1mm - odpylanie - odtłuszczenie	38,81°	34,91°	36,86°	
Piaskowanie 0,5mm - odpylanie - odtłuszczenie	36,18°	41,71°	38,95°	
L1 - odtłuszczenie	46,99°	41,98°	44,48°	
L2 - odtłuszczenie	35,25°	40,74°	37,99°	
L3 - odtłuszczenie	51,29°	45,37°	48,33°	

Najmniejszą wartość średniego kąta zwilżania, który przełożyć można na wysoki poziom zwilżalności powierzchni, otrzymano stosując technikę oczyszczania próbek przy użyciu papieru ściernego P320. Należy jednak zwrócić uwagę na najmniejszą różnicę powstałą pomiędzy wartościami oznaczenia prawego oraz lewego kąta zwilżania, którą charakteryzowała się technika oczyszczania próbek przy użyciu papieru ściernego P120. Mimo, że jej średni kąt zwilżania jest o $2,49^\circ$ większy od uzyskanego wyniku przy użyciu papieru ściernego P320, to niewielka różnica właśnie pomiędzy kątem prawym oraz kątem lewym oznacza większą równomierność powierzchni badanej próbki. Podczas wielkoskalowego nakładania kompozytu będzie miało to duży wpływ na rozplywność, spójność oraz założoną grubość wytwarzanej warstwy. Pozostałe wyniki w odniesieniu do wyżej opisanych wniosków nie pozwoliłyby osiągnąć tak wysokiego poziomu równomierności warstwy.

7.2. Aplikacja kompozytu metodą sitodruku i natrysku pneumatycznego

Aplikację kompozytu srebrowego rozdzielono na dwie techniki. Kompozyt w postaci wysoko lepkiej pasty oznaczonej ogólnym akronimem PCUN, nakładany był przy użyciu metodą sitodruku, natomiast kompozyt z uwzględnieniem większej ilości rozcieńczalnika oznaczony akronimem UFW nakładany był przy pomocy natrysku aerodynamicznego (pneumatycznego). Podział ten wynika z różnego potencjału przemysłowego jakie niosą ze sobą te dwie techniki aplikacyjne. Metody drukarskie zaliczyć można do technik stacjonarnych, wykonywanych stanowiskowo w konkretnych zakładach produkcyjnych. Ich wielkoskalowe zastosowanie pozwala na seryjną produkcję warstw i ścieżek przewodzących na uprzednio przygotowanych podłożach. Odznaczają się one wysoką rozdzielczością i jakością druku. Rozdzielczość ta w przypadku metod sitodruku określana jest przy pomocy najmniejszej możliwej do uzyskania szerokości nadrukowanej ścieżki, najmniejszym możliwym odstępem pomiędzy ścieżkami. Za standardową szerokość uzyskiwanych ścieżek przyjmuje się wartości oscylujące w granicach $100\ \mu\text{m}$, niemniej jednak coraz częściej spotkać można układy drukujące w rozdzielczości poniżej $50\ \mu\text{m}$ [100,101]. Druk sitowy pozwala w pełni na odwzorowanie utworzonego wcześniej wzoru przy użyciu komponentu w postaci wysoko lepkiej pasty [109]. Jest on niezwykle ważną metodą aplikacji biorąc pod uwagę skomplikowane i skrupulatnie zaprojektowane wzory ścieżek przewodzących i kontaktów, które stanowią swoiste podłoże i element łącznikowy pomiędzy całą resztą elementów w tzw. obwodzie drukowanym.

Schemat procesu nadruku został przedstawiony na rysunku 71.



Rys. 71. Formowanie warstwy ciągłej w druku sitowym.

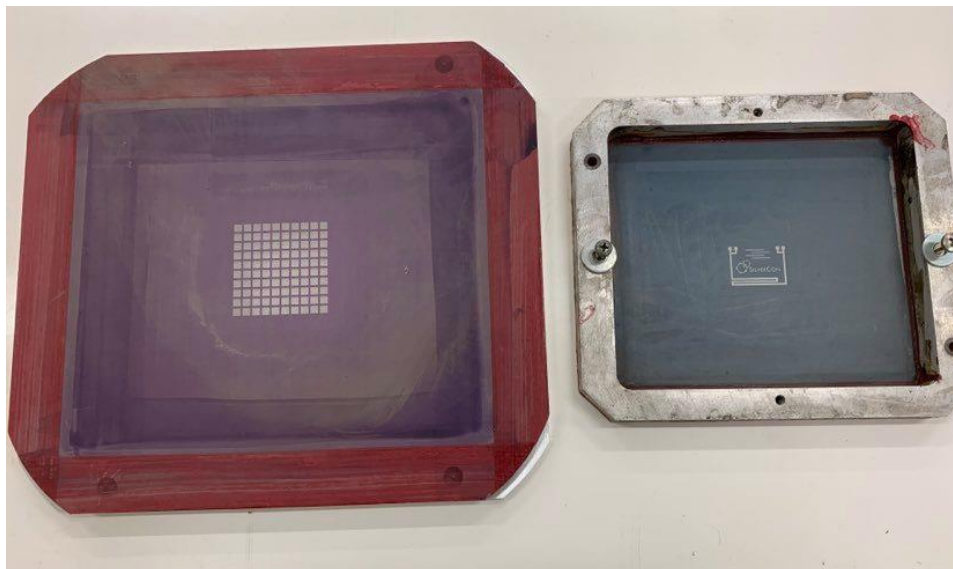
Technika druku sitowego pozwala na przenoszenie kompozytu na podłoża takie jak szkło, wafle krzemowe (stosowane np. w przemyśle fotowoltaicznym), ceramikę, papier, podłoża polimerowe oraz metale [110]. Odpowiednie parametry sitodrukarki, która została przedstawiona na rysunku 72, takie jak odległość sita od podłoża, szybkość posuwu rakli zgarniającej, kąt jej nachylenia, w końcu również materiał z jakiego powstała oraz siła jej docisku, pozwalają osiągnąć wydruk o odpowiedniej jakości i wysokości.



Rys. 72. Sitodrukarka firmy AmiPresco.

Prócz samego urządzenia ważnym aspektem jest również sito, przez które dokonujemy selektywnego przeniesienia docelowego kompozytu. Sito wykonane jest z ramki - drewnianej, polimerowej lub stalowej oraz naciągniętej na nią siatki, której bazowym materiałem może być

albo polimer albo stal [67]. Sito tj. ramkę wraz z naciągniętą siatką przedstawiono na rysunku 73. Często podawanym parametrem jest tzw. Mesh, który oznacza ilość (liczbę) splotów siatki w przeliczeniu na 1 cal. Dokładniej rzecz opisując jest to ilość wolnych przestrzeni w sicie podanych na 1 cal siatki. Odnosząc się do parametru mesh możemy mówić o gęstości sita [104]. Wielu producentów siatek do zastosowań drukarskich stosuje również różne oznaczenia, są one jednak po prostu oznaczeniami, które odpowiadają różnym średnicom oczek występujących w sicie.



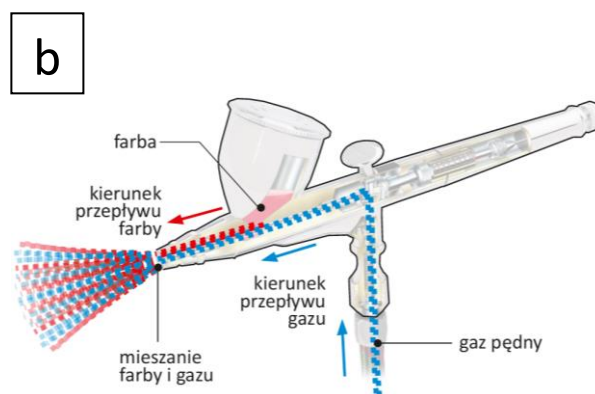
Rys. 73. Aluminiowe ramki z naciągniętymi stalowymi siatkami pokrytymi foto-maskami z widocznymi wzorami testowymi.

Natomiast techniki malarskie do jakich zaliczyć można natrysk pneumatyczny, prócz zastosowania wielkoformatowego na linii produkcyjnej, nadaje się również w zastosowaniach polowych w tzw. terenie. W momencie kiedy elementy zestykowe konkretnych odcinków szynoprzewodów uległy degradacji a nie ma możliwości długoterminowego wyłączenia ich z użyteczności, natrysk kompozytu w warunkach polowych stanowi doskonałą alternatywę nie tylko wobec procesów elektrochemicznych, ale również minimalizuje czas przestoju do niezbędnego minimum tj. procesów oczyszczania mechanicznego podłoża, natrysku kompozytu oraz jego wypalenia. Biorąc pod uwagę konkretne zastosowania obu tych technik badania aplikacyjne prowadzone były równolegle. Poprzez rozpylenie fazy tzw. mokrej, czyli płynnego kompozytu ze zwilżoną fazą nanoziaren, jesteśmy w stanie wytworzyć pokrycie dla dowolnej wielkości płaskiej, wypukłej lub wklęsłej powierzchni materiału podłoża. Materiał umieszczony jest w zasobniku (zbiorniku) umieszczonym nad aparatem natryskowym (głowicą), spływa on grawitacyjnie do osiowo usytuowanej dyszy materiałowej wspólnego

ujścia, gdzie łączy się z kanałem podawczym, do którego podpięte jest sprężone powietrze. Ukierunkowany przepływ powietrza mieszany jest z grawitacyjnie spływającym materiałem. Poprzez precyzyjną regulację iglicy, która znajduje się w głowicy końcowej oraz kontrolowany przepływ powietrza, następuje atomizacja i formowanie strumienia natryskowego. Zarówno ilość podawanego powietrza jak i stopień tzw. dławienia (wysunięcie lub blokada iglicy) mają istotny wpływ na stopień atomizacji materiału, jego ostateczną ilość w strumieniu głównym oraz wielkość pokrycia materiałem podczas pojedynczego ruchu aplikacyjnego [105]. W niektórych aparatach natryskowych głowica końcowa wyposażona jest również w dysze boczne, które poprzez dodatkowy strumień powietrza pozwalają na wektoryzację strumienia głównego wzdłuż jednej wybranej płaszczyzny – pionowo lub poziomo. Prócz podziału na aparaty natryskowe hydrodynamiczne oraz pneumatyczne występuje również prosty podział na aparaty ręczne oraz zmechanizowane [106]. W ramach prac nad technikami aplikacyjnymi powstało autorskie stanowisko do prowadzenia badań nad warstwami wytworzonymi technika natryskową. Stanowisko oraz schemat działania aerografu przedstawiono na rysunkach 74.a i 74.b,



Rys.74.a.. Automatyczne stanowisko do aplikacji natryskowej.

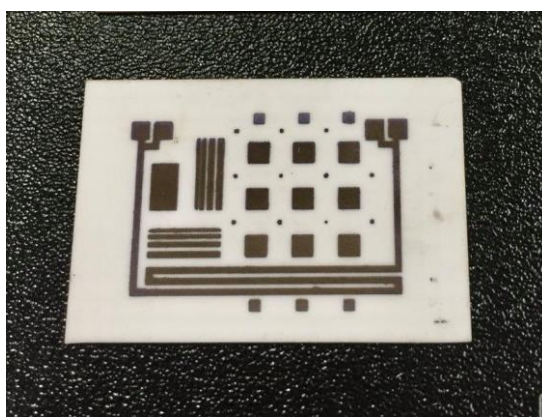


Rys. 74. b. Schemat działania aerografu.

Metodyka wytwarzania warstw srebrowych.

Kompozyt srebrowy w postaci pasty PCUN наносzono przez sito stalowe 200 mesh. Zastosowano opracowany wcześniej wzór testowy, czyli wzór zawierający ścieżkę o szerokości 0,5mm i długości 100mm (200 kwadratów). Wspomniany wzór został przedstawiony

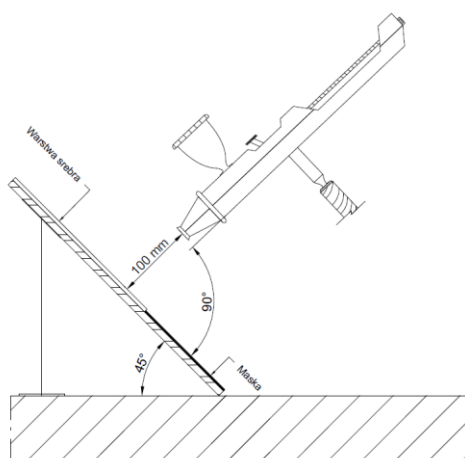
na rysunku 75. Na tym etapie badań uwagę skupiono głównie na dobraniu parametrów natrysku pneumatycznego. Nadruki ścieżek metodą sitodruku potrzebne były w późniejszym etapie prac badawczych celem zbadania wpływu temperatury i czasu wypalenia ścieżek na rezystywność spiekanych połączeń srebrowych stąd też opracowanie powyższego wzoru o znanej geometrii ścieżki. Kompozyt nanoszono na podłoża alundowe oraz szklane z uwagi na rezystywny charakter podłoża. Pomiar rezystancji wytwarzanych ścieżek byłby niemożliwy przy użyciu podłoży przewodzących. Dodatkowo późniejsze badania mikroskopowe spieczonej warstwy w przelomie było by utrudnione z uwagi na plastyczność ziaren jakimi odznaczają się aluminium oraz miedź.



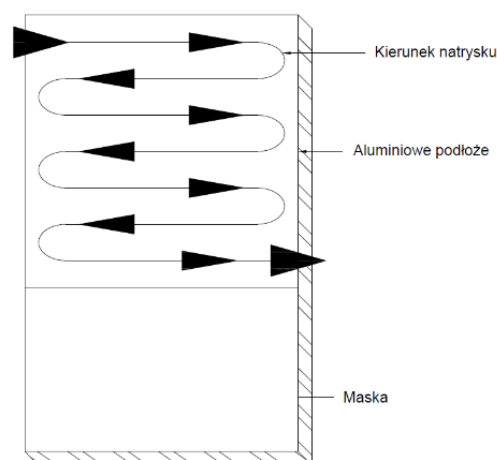
Rys. 75. Płytką alundowa z naniesionym (na mokro) wzorem testowym.

Równolegle prowadzono badania aplikacji metodą natrysku pneumatycznego. W pierwszej fazie badań badanie prowadzono przy użyciu aparatu natryskowego w postaci aerografu ręcznego. Kompozyt srebrowy jako bazę rozcieńczano z wodą w stosunku 2:1 (2 części kompozytu na 1 część wody demineralizowanej) tak, aby uzyskać ciecz o lepkości umożliwiającej przeprowadzenie aplikacji metodą natryskową na materiał podłoża. Po oczyszczeniu materiału podłoża nakładano maskę w postaci taśmy na fragment podłoża, który nie wchodzi w obszar zestyku wytwarzanej warstwy. Metoda ta pozwala selektywnie nakładać kompozyt srebrowy na docelowy obszar roboczy styku. Znając całkowitą zawartość czystego srebra w farbie obliczono objętość potrzebną do pokrycia odpowiedniej powierzchni próbki z uwzględnieniem grubości warstwy. Warstwę nakładano metodą natryskową z wykorzystaniem aerografu o dyszy 0,5 mm w odległości 100 mm od podłoża i pod kątem 45°.

Cały proces prowadzono w wentylowanej komorze natryskowej. Schemat kierunku natrysku oraz ułożenia dyszy względem podłoża przedstawiono na rysunkach 76. i 77.

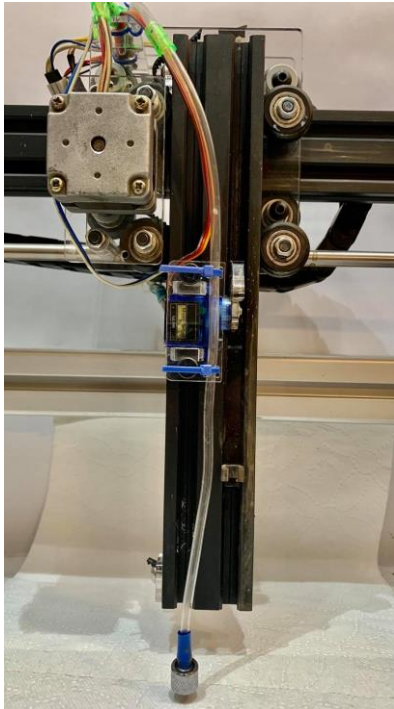


Rys. 76. Ułożenie aerografu w czasie nakładania warstwy.



Rys. 77. Schemat nakładania warstwy srebrowej.

Podczas obserwacji wizualnych warstw przed procesem suszenia zauważono, iż ich wygląd znacząco różnił się od siebie. Spowodowane było to najprawdopodobniej czynnikiem ludzkim, ponieważ proces nakładania warstw odbywał się ręcznie, jedynie przy użyciu pistoletu/aerografu natryskowego. Dlatego też postanowiono zaprojektować oraz wybudować prosty układ mechaniczny zastępujący operatora podczas prowadzenia natrysków metodą aerodynamiczną. Urządzenie nazwano ploterem natryskowym. Składał się on z prostego rusztowania z ruchomą głowicą w płaszczyznach osi X, Y, i Z, dodatkowo wyposażony w instalację sprężonego powietrza z regulacją przepływu oraz pneumatyczną regulacją poziomu otwarcia dyszy. Układ widoczny jest na rysunku 78. Sam aparat natryskowy stanowił prosty zespół głównego trzpienia aerografu, regulowanej dyszy, iglicy, nasadki domykającej, oraz zbiornika pionowego (Rys. 79). Po złożeniu dyszy, nakładki oraz igły, zamontowano aerograf w urządzeniu. Przed przystąpieniem do pracy na ploterze podłączono przewód doprowadzający sprężone powietrze oraz ustawiono jego przepływ na 2 bary.



Rys. 78. Uchwyt mocujący do aerografu.



Rys. 79. Dysza i igła aerografu.









Rys. 80. Układ sterujący ploterem do natrysków.

Przeprowadzono badania szerokości i ciągłości pojedynczego przejścia plotera względem wysokości aparatu od podłoża oraz poziomu otwarcia dyszy tak, aby dobrać odpowiednią grubość śladu farby, ułatwiającego poprawne i równomierne rozłożenie farby po dokonanych natrysku. W Tabeli 8. przedstawiono wyniki dla uniesienia dyszy 10 mm względem poziomu próbki oraz jej różnych poziomów otwarcia. Rozpoczęto badania od 50% poziomu

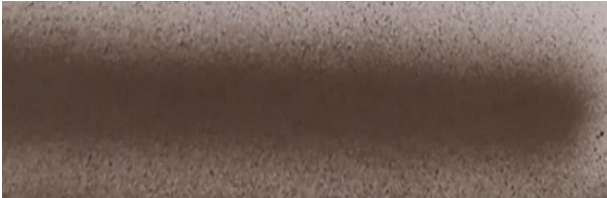
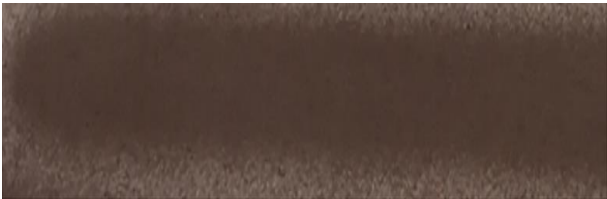
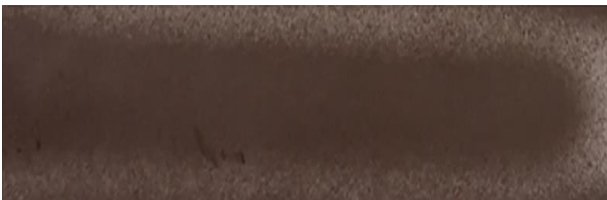


otwarcia dyszy z uwagi na wcześniejszy brak ciągłości śladu farby uzyskiwany z mniejszych poziomem otwarcia dyszy.

Tab. 8. Linie testowe przy stałym uniesieniu dyszy – 10mm, dla różnych poziomów otwarcia dyszy.

Uniesienie dyszy [mm]	Otwarcie dyszy [%]	Otrzymana linia	Szerokość linii natrysku [mm]
10	50		3,5
	60		4
	70		3,8
	80		4,5
	90		5
	100		6






Biorąc pod uwagę różnicę pomiędzy pierwszą a ostatnią wartością z tabeli, przybliżona wartość grubości linii pojedynczego przejścia jest znacząca. Zauważono również, iż ciągłość oraz równomierny rozkład śladu pozostawionego po przejściu ulega poprawie wraz ze wzrostem poziomu otwarcia dyszy aparatu natryskowego. Widząc te różnice postanowiono podnieść głowicę plotera do poziomu maksymalnego dopuszczalnego przez konstrukcję urządzenia. Wyniki zestawiono w Tabeli 9.

Tab. 9. Linie testowe przy stałym uniesieniu dyszy – 50mm, dla różnych poziomów otwarcia dyszy.

Uniesienie dyszy [mm]	Otwarcie dyszy [%]	Otrzymana linia	Szerokość linii natrysku [mm]
50	50		9
	60		12
	70		14
	80		16
	90		18

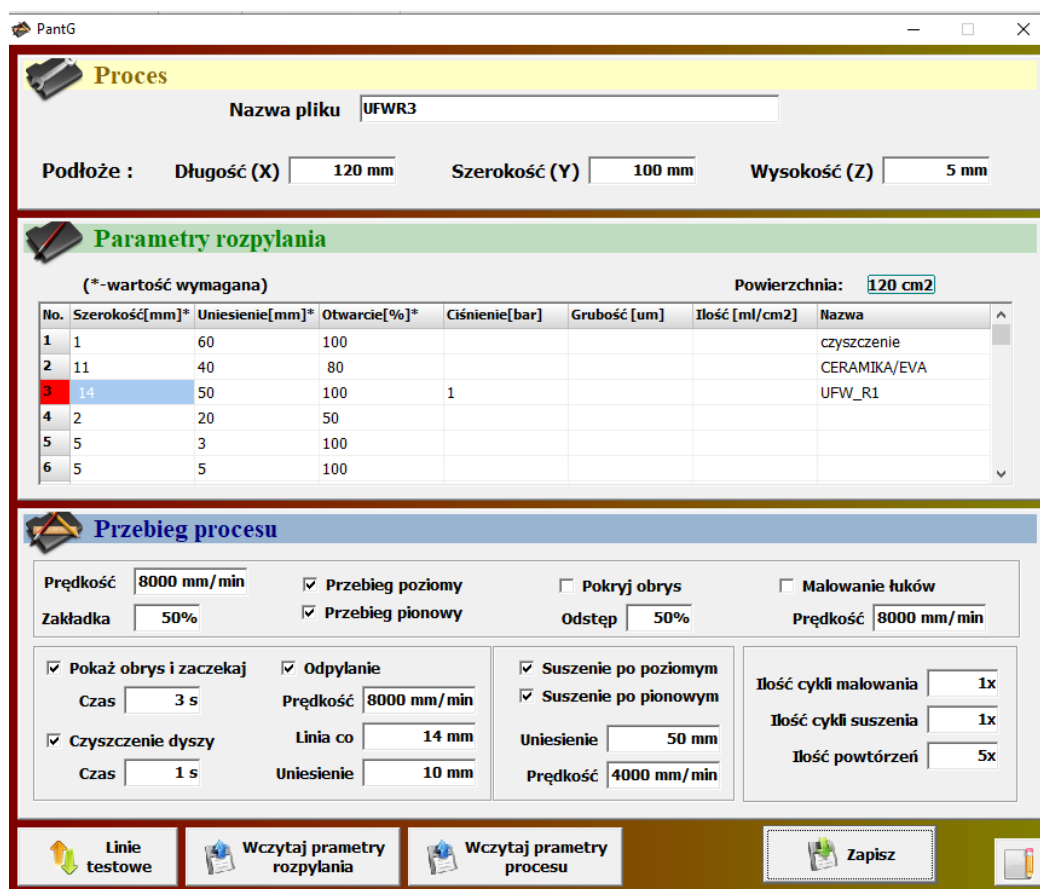
Analizując wyniki tego etapu podjęto decyzję dalszego badania wpływu parametru wysokości dyszy aparatu od powierzchni bazowej. Przyjęto natomiast stały poziom otwarcia dyszy na poziomie 100%. Wynika to faktu, iż zaobserwowano wyraźną poprawę w ciągłości pojedynczej linii przejścia oraz jej możliwości równomiernego pokrywania zadanych powierzchni. W Tabeli 10. przedstawiono wyniki dla stałego 100% otwarcia dyszy ze zmienną wysokością aparatu natryskowego.

Tab. 10. Linie testowe przy zmiennym uniesieniu dyszy dla stałego poziomu otwarcia dyszy.

Uniesienie dyszy [mm]	Otwarcie dyszy [%]	Otrzymana linia	Szerokość linii natrysku [mm]
10	100		5
20			7
30			6
40			10
50			14

Po przeprowadzonych badaniach aplikacji natryskowej przy użyciu plotera przeanalizowano wszystkie dostępne parametry przedstawione powyżej. Podjęto decyzję o wyborze najbardziej optymalnych ustawień programu, tak aby móc przejść do badań spiekania warstw srebrowych. Natrysk prowadzono przy następujących parametrach: 50mm odległość dyszy, 100% jej otwarcia, 50% naddatek obszaru aplikacji - z uwagi na pewność pokrycia materiałem całości zamierzonej powierzchni podłoża - oraz pięciokrotne przejście plotera z prędkością 8000 mm/s.

Na rysunku 81. przedstawiono opisane parametry zaimplementowane w programie.



Rys. 81. Okno programu sterującego ploterem natryskowym.

7.3. Wpływ temperatury oraz czasu spiekania na adhezję warstwy do podłoża.

7.3.1. Wypalanie warstw i ścieżek nałożonych techniką sitodruku.

Po zakończonych badaniach nad aplikacją kompozytu srebrowego przystąpiono do określenia wpływu czasu i temperatury spiekania na adhezję warstwy do podłoża. W tym celu naniesiono techniką sitodruku kompozyt srebrowy PCUN na materiał podłoża. Tak wytworzone próbki umieszczano w komorze pieca muflowego i prowadzono proces suszenia w temperaturze 120°C przez 10 minut celem usunięcia z kompozytu organicznych części rozcieńczalnika i modyfikatora reologii. Ich obecność w kompozycie podyktowana była jedynie charakterystyką procesu aplikacji tj. utrzymaniem odpowiedniej reologii i płynności

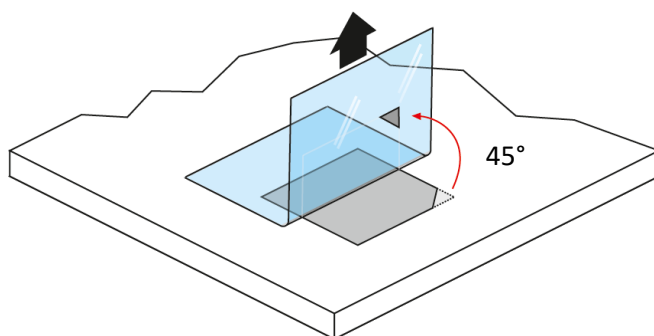
kompozytu. Spiekanie próbek kompozytu przeprowadzono z dostępem powietrza atmosferycznego w piecu komorowym firmy Czylok pokazanym na rysunku 82.



Rys. 82. Piec komorowy firmy Czylok.

Proces spiekania prowadzony był w temperaturze 150, 200, 250 i 300°C. Próbki kompozytu srebrowego umieszczane były w rozgrzanej do odpowiedniej temperatury komorze pieca. Proces ten powtarzano dla każdej założonej temperatury prowadząc odpowiednio spiekanie próbek przez 15, 30, 45, 60 i 75 minut od momentu umieszczenia ich w piecu. Po wyjęciu z pieca próbki były studzone konwekcyjnie w temperaturze otoczenia. W ramach prowadzonych prac badawczych dotyczących określenia wpływu temperatury i czasu spiekania kompozytu srebrowego na jego adhezję do podłoża posłużono się metodą ISO 2409 oraz tzw. scotch tape test według ASTM D3359, który stosowano tylko w przypadku oznaczania adhezji na podłożach alundowych lub szklanych z uwagi na brak możliwości zastosowania w tym przypadku metody siatki nacięć opisanej w normie ISO 2409. Test odrywania specjalnej taśmy adhezyjnej zmodyfikowano na potrzeby oznaczenia. Wykonanie zarysowania powierzchni spieczonej warstwy odpowiednio wyprofilowanymi ostrzami zostało pominięte. Dodatkowo wprowadzono trzy stopniową skalę oceny adhezji: „+” ; „+/-” ; oraz „-” gdzie „+” oznaczał 100% adhezję warstwy/ścieżki do podłoża bez żadnych widocznych ubytków, „+/-” oznaczał ubytki w ilości nie większej niż 10% w ocenie wizualnej w stosunku do całej powierzchni zadrukowanej oraz „-” który oznaczał znaczne ubytki w warstwie lub ścieżce. Test tzw. scotch

tape [107] polegał na przyklejeniu taśmy adhezyjnej do powierzchni warstwy/ścieżki i oderwaniu jej pod kątem 45°. Schemat metody scotch tape został przedstawiony na rysunku 83. [108].



Rys. 83. Scotch tape test.

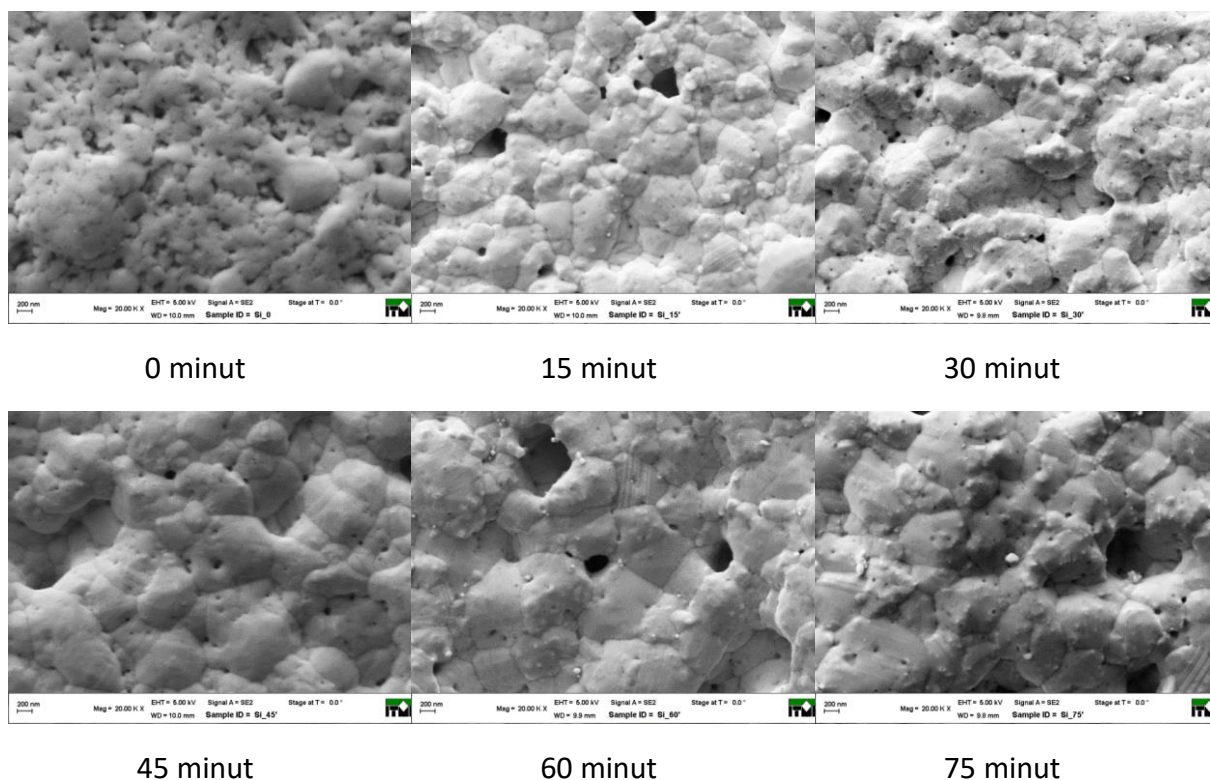
Badania nad temperaturą spiekania warstw skorelowano z ich adhezją do podłoża. Wyniki zostały przestawione w Tabeli 12.

Tab.12. Zestawienie adhezji warstwy srebrowej względem temperatury i czasu wypału.

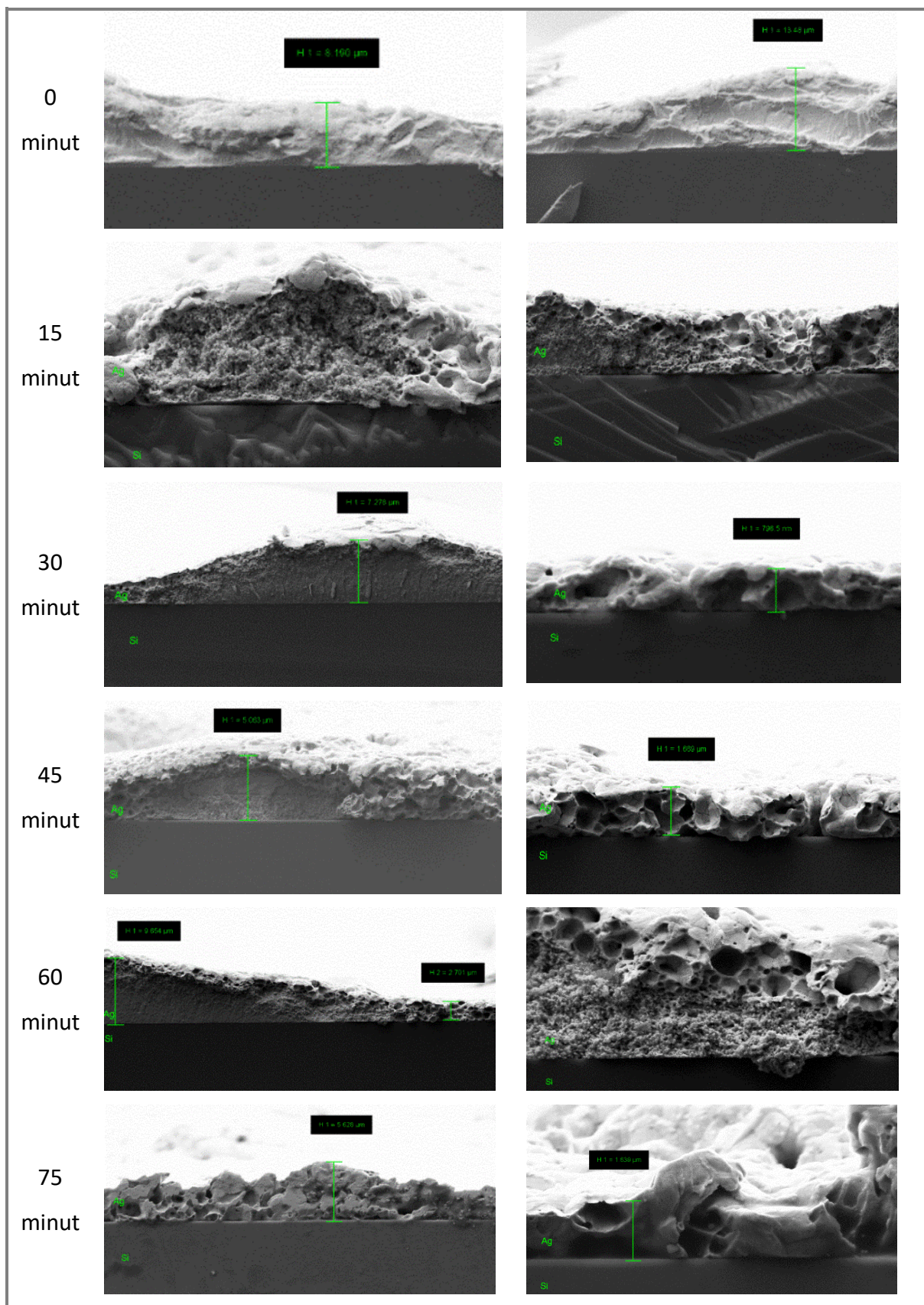
Symbol próbki	Temperatura wypału warstwy [°C]	Czas [min]	Adhezja
B11 PCUN	150	15	-
		30	-
		45	-
		60	-
		75	-
	200	15	-
		30	-
		45	-
		60	+/-
		75	+/-
	250	15	-
		30	-
		45	+/-
		60	+
		75	+
	300	15	+/-
		30	+/-
		45	+
		60	+
		75	+

Próby określenia wpływu temperatury i czasu spiekania ścieżek na ich adhezję do podłoża wykazały całkowity jej brak w temperaturze 150 °C dla wszystkich zakładanych czasów procesu. Dopiero po osiągnięciu temperatury w zakresie 200°C i czasie minimum 60 minut pojawiły się pierwsze oznaki jakiegokolwiek adhezji warstwy. W tym przypadku jak i przy 250°C dla czasu procesu do 45 minut adhezja warstw określana była jako „-” oraz „+/-”. Podobna charakterystyka adhezji występowała w próbkach przetrzymywanych w 300°C do 30 minut. Analizując powyższe wyniki wywnioskować można, iż prawidłowa adhezja warstwy do podłoża pojawia się dopiero po 45 minut w 250°C, oraz po 30 minutach w 300°C.

Dodatkowo spieczone warstwy poddano obserwacji na skaningowym mikroskopie elektronowym SEM. Obrazy SEM wykazały, że już po 15 minutach w temperaturze 300°C widoczne są spieczone ziarna, co skorelować można z pierwszymi oznakami występowania adhezji. W miarę upływu czasu powiększają się spieczone obszary. Przykładowe zdjęcia warstw na polerowanym krzemie przy powiększeniu 20 000X, przedstawiono na rysunku 84.



Rys. 84. Obrazy SEM warstwy na bazie nanoproszku srebra na krzemie, powiększenie 20 000X, temperatura wypału 300°C, czas spiekania: 0 minut, 15 minut, 30 minut, 45 minut, 60 minut i 75 minut.



Rys. 85. Przelomy warstw srebrowych na krzemie wypalanych w 300°C, czas spiekania: 0 minut, 15 minut, 30 minut, 45 minut, 60 minut i 75 minut.

W trakcie badania wykonano również przełomy warstw spieczonych w zależności od odpowiedniego czasu spiekania na podłożach krzemowych i przeprowadzono analizę powierzchni przełomu przy użyciu obrazowania SEM. Dopiero po 60 minutach procesu spiekania otrzymana warstwa w całej swej objętości wykazywała charakter spieku metalicznego. Po 45 minutach widać, iż znaczna część warstwy zaczęła tworzyć gruboziarnisty spiek od strony wierzchniej, ale od spodu warstwy widoczne było jeszcze nietrwałe połączenie cząstek metalicznych. Obrazowanie SEM przełomów warstw srebrowych na krzemie przedstawione na rysunku 85.

7.3.2. Wypalanie warstw nałożonych natryskiem pneumatycznym

Podczas badań wstępnych nad temperaturą wypalania warstw nakładanych metodą natryskową w początkowej fazie testów wzorowano się na badaniach wpływu temperatury i czasu warstw nakładanych techniką sitodruku. Jednak podczas prowadzonych prac podjęto decyzję o zmianie profilu temperaturowego do wypalania warstw nakładanych natryskiem z uwagi na niedostateczną adhezję warstw do podłoża stosując parametry wypału opisane w Podrozdziale 7.3.1.

Prace nad zbadaniem wpływu temperatury spiekania warstw natryskowych na ich adhezję do podłoża przeprowadzono w dwóch wersjach temperaturowych: 400°C i 500°C w odniesieniu do temperatury wygrzewania warstw. Szczegółowe zestawienie temperatury i czasu dojścia przedstawiono w Tabeli 13. Zwiększono zakres temperatury procesu wypalania z uwagi na niższą koncentrację srebra w nakładanym kompozycie. Zależność ta spowodowała zmniejszenie upakowania srebra w jednostce objętości, której powodem był dodatek wody jako rozcieńczalnika aplikacyjnego, tym samym proces wymagał zmiany warunków termicznych.

Tab.13. Parametry wypalania warstw srebrowych dla dwóch wariantów temperaturowych.

Nr wariantu	Czas dojścia [min]	Temperatura [°C]	Czas wygrzewania [min]
1	60	200	30
	60	500	30
2	60	200	30
	60	400	30

Próbki z naniesioną warstwą, po wstępnym suszeniu swobodnym, umieszczano w piecu muflowym firmy Czylok z grzaniem komorowym o mocy 4,5kW. W czasie procesu spiekania warstwy do komory pieca wprowadzano powietrze atmosferyczne o natężeniu 10 l/min. Warstwy wypalano w temperaturze 200°C, a następnie 400°C i 500°C w zależności od badanego wariantu. Czas nagrzewania (dojścia) w obydwu etapach wariantów wypalania wynosił 60min, a wygrzewania 30min. Aby zaobserwować wpływ temperatury na adhezję warstwy jako metodę oceny wprowadzono normę ISO 2409 w całym jej wymiarze [108]. Jakość wytworzonych warstw zbadano metodą siatki nacięć według powyższej normy. W tym celu użyto miernika ELCOMETER 121-3 (PIG) (Rys. 86.). Badanie polegało na wykonaniu nacięć powłoki pod kątem 90° do podłoża przy pomocy ostrza T99913700-1C i oczyszczeniu powstałych nacięć przy pomocy taśmy ISO lub sprężonego powietrza. W wyniku otrzymano siatkę nacięć zbudowaną z małych kwadratów o wymiarach 1x1 mm. Wygląd powierzchni obszaru siatki nacięć, na którym wystąpiły odpryski, porównano ze wzorami podanymi w normie ISO 2409. Parametr siatki zależny jest od stopnia jej uszkodzenia po uprzednim oczyszczeniu. Kolejno wartość „0” siatki nacięć świadczy o warstwie nieuszkodzonej w 100%. Wartość „1” charakteryzuje się 5% ubytkiem warstwy z badanego obszaru. Wartość „2” określa warstwę, której zniszczenia z siatki nacięć zawierają się w przedziale 5-15%. Wartością „3” opisuje się powłokę o stopniu uszkodzenia między 15-35% z badanego obszaru. Wartość „4” charakteryzuje warstwę o uszkodzeniach powierzchni siatki nacięć z zakresu 35-65%. Wartość „5” określa powłoki, których zniszczenia nie mogą być sklasyfikowane jako pozostałe wartości.

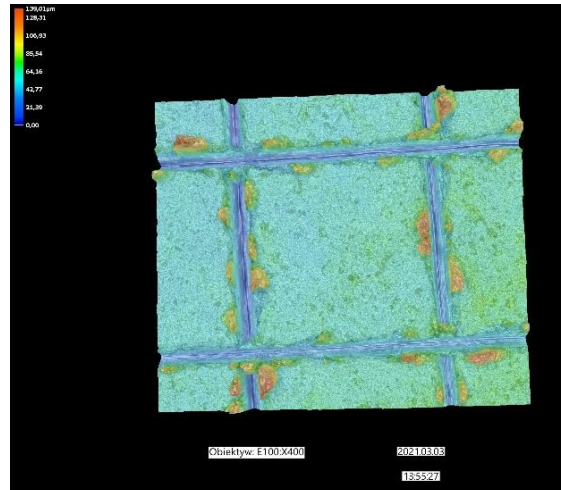


Rys. 86. Przyrząd do wykonywania siatki nacięć metodą ISO 2409.

Metoda ta nadaje się do pomiarów przyczepności warstwy do podłoża w przypadku, gdy pokrycie warstwą występuje na większej powierzchni - stąd też motywacja, aby przy pomocy tej metody oceniać jakość warstw srebrowych wytworzonych ze specjalnym przeznaczeniem na elementy zestykowe torów prądowych. Badanie ma charakter niszczący, stąd też nie jest możliwe do wprowadzenia jako późniejsza kontrola jakości wytwarzanych warstw w czasie wdrażania technologii do przemysłu. Daje jednak ono w sposób sparametryzowany wgląd w zależności składowych technologicznych procesu wytwarzania warstw srebrowych. Na rysunku 87. przedstawiono obraz naciętej warstwy wykonane przy użyciu mikroskopu cyfrowego Keyence VHX-7000. Powstała w ten sposób siatka nacięć została sklasyfikowana jako grupa „0”, czyli bez ubytków krawędziowych na powstałych polach srebrowych. Dodatkowo, aby podjąć klasyfikację warstw wprowadzono również badanie kompozycji głębi obrazu i stworzenie trójwymiarowej mapy badanego obszaru. Celem badania było wykluczenie nieinterpretowalnych obrazów w odniesieniu do utworzenia naddatku materiałowego na badanych krawędziach lub ich ubytku, gdzie nadatek nie jest interpretowany jako uszkodzenie. Zobrazowanie takich obszarów zostało przedstawiono na rysunku 88., gdzie kolorem od żółtego do pomarańczowego oznaczono miejsca z naddatkiem.



Rys. 87. Siatka nacięć ISO2409, klasa „0”.



Rys. 88. Mapa 3D obszaru siatki nacięć z uwidocznionymi obszarami nadmiaru materiałowego.

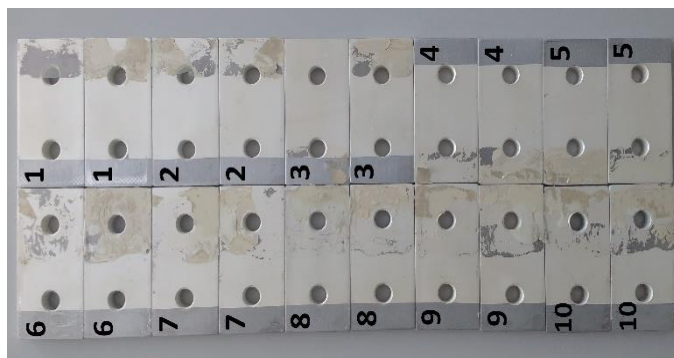
Próbki jakie otrzymano podczas badania wpływu temperatury na adhezję warstwy nałożonej metodą natrysku aerodynamicznego poddano ocenie jakości zgodnie z normą ISO 2409. Próby spiekania warstw w temperaturze 400°C kończyły się każdorazowo uzyskaniem klasy „1” lub „2”, natomiast za każdym razem uzyskiwano klasę „0” podczas spiekania warstw srebrowych w temperaturze 500°C przy użyciu farby UFW nałożonej na podłoża szlifowane papierem ściernym P120. Mając na uwadze, iż poprawna adhezja warstw do podłoża jest jednym z ważniejszych parametrów wykonano również test zrywania warstwy według normy ASTM D4541 [109]. Badanie wykonano za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej QC-506 M Comtech, zawierającej przystawkę do badania adhezji w formie walca i uchwytu, której zakres pomiarowy mieści się w przedziale 1-10 000 N, a dokładność pomiarowa wynosi 0,5%. Pomiar wykonano odrywając stożki pomiarowe przyklejone do powłoki za pomocą kleju epoksydowego i prowadzono do momentu oderwania warstwy od podłoża. Podczas badania jakości wytworzonych powłok srebrowych wykonano także test adhezji warstwy przy przyłożeniu siły ścinającej. Badanie przeprowadzono zgodnie z normą ASTM D1002 [110]. Średnią wartość sił ścinających i naprężeń powstałych podczas obu testów przedstawiono w Tabeli 14. Badane podłoża przedstawiono na rysunkach 89. i 90.

Tab. 14. Średnie wartości sił ścinających i naprężeń powstałych podczas testów

Norma	Średnia siła F [N]	Średnie naprężenie σ [kPa]
ASTM D4541	755,23	9616,00
ASTM D1002 badana powierzchnia 22x50 mm	3430,75	3118,75
ASTM D1002 badana powierzchnia 50x50 mm	4149,72	1659,80

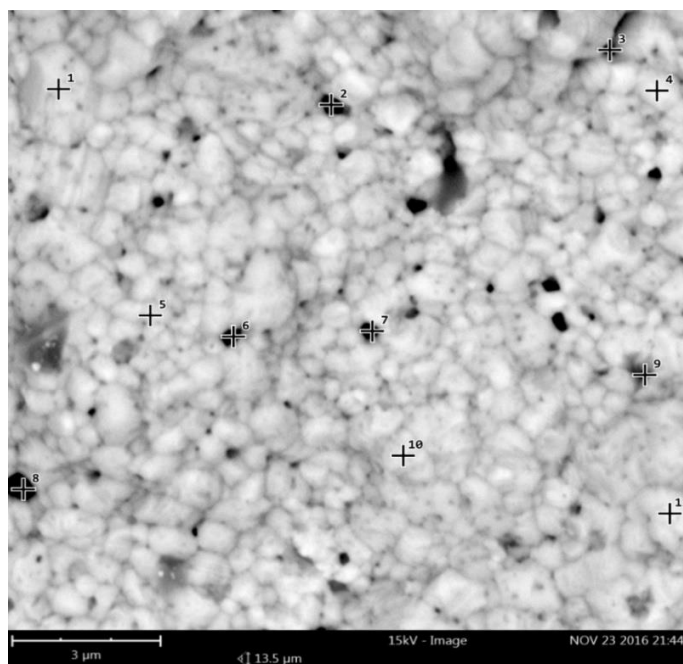


Rys. 89. Widok warstw srebrowych po badaniu ASTM D4541.



Rys. 90. Widok warstw srebrowych po badaniu ASTM D1002.

Wykonano również analizę pierwiastkową otrzymanych warstw srebrowych za pomocą techniki EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy), przy użyciu The Phenom ProX desktop scanning electron microscope (SEM) z detektorem BSD (Backscatter Electron Detector) z przystawką Silicon Drift Detector (SDD) [111]. Podczas procesu spiekania warstwy część organiczna kompozytu ulega odparowaniu oraz spaleni pozostawiając teoretycznie czyste srebro w postaci spieków metalicznych. Niemniej jednak założono, iż w procesach niskotemperaturowych nie jest możliwe usunięcie 100% zanieczyszczeń organicznych i pozostawienie czystego srebra w postaci spieku. Analiza EDS wykluczyła obecność innych pierwiastków niż srebro, tlen i węgiel, co potwierdza wcześniejsze założenie odnośnie usunięcia wszystkich części organicznych. Obecność atomowego węgla powiązane jest z pozostałością organiczną w postaci karbonizatów, natomiast obecność tlenu spowodowana jest utworzeniem w niewielkiej ilości tlenku srebra na powierzchni warstwy. Wygląd warstwy i przykładowe widma pierwiastkowe EDS przedstawiono na rysunkach 91.-93.



Rys. 91. Obrazowanie SEM warstwy srebrowej. Analiza EDS, FOV: 13.5 μm , Mode: 15kV - Image, Detector: BSD Full,

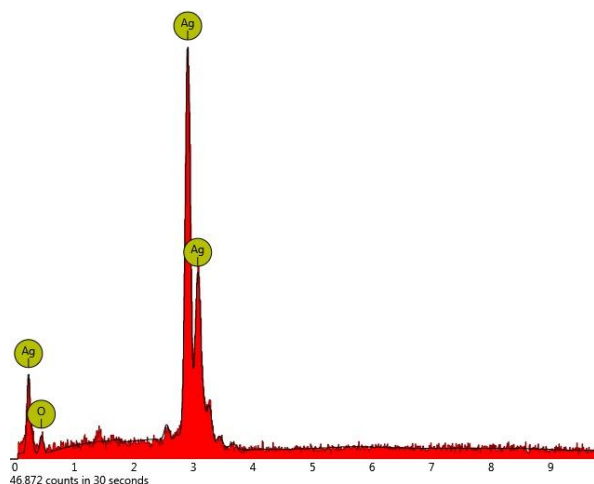
Wyniki analizy składu pierwiastkowego (EDS) warstwy srebrowej zostały przedstawione w Tabeli 15 dla 11 punktów pomiarowych w losowo wybranych miejscach na warstwie.

Tab. 15. Skład pierwiastkowym badanej warstwy srebrowej.

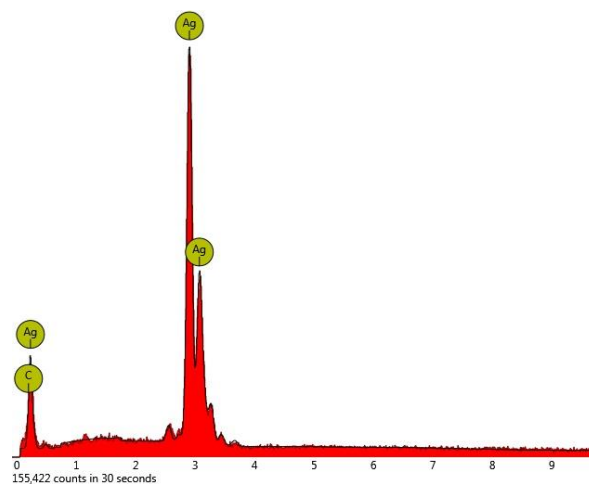
	Symbol pierwiastka	Stężenie atomowe [%]	Stężenie wagowe [%]
Pkt. pomiarowy 1	Ag	100	100
Pkt. pomiarowy 2	Ag	60,77	91,26
	O	39,23	8,74
Pkt. pomiarowy 3	Ag	100	100
Pkt. pomiarowy 4	Ag	55,84	91,91
	C	44,16	8,09
Pkt. pomiarowy 5	Ag	62,51	93,74
	C	37,49	6,26
Pkt. pomiarowy 6	Ag	100	100
Pkt. pomiarowy 7	Ag	58,91	90,62
	O	41,09	9,38
Pkt. pomiarowy 8	Ag	100	100
Pkt. pomiarowy 9	Ag	67,66	94,95
	C	32,34	5,05
Pkt. pomiarowy 10	Ag	67,78	94,97
	C	32,22	5,03
Pkt. pomiarowy 11	Ag	53,12	91,05
	C	46,88	8,95

Wyniki analizy EDS przedstawiono przy pomocy procentowego stężenia atomowego pierwiastków występujących w danym punkcie pomiarowym. Dodatkowo zamieszczono również wyniki stężenia masowego tych pierwiastków w danym punkcie pomiarowym.

Analiza powierzchniowa potwierdziła założenie teoretycznego składu warstwy po procesie spiekania. Głównymi składnikami warstwy jest srebro i węgiel, który jest pozostałością organiczną po procesie spiekania warstwy. Sporadycznie występują również srebrne kompleksy tlenkowe.

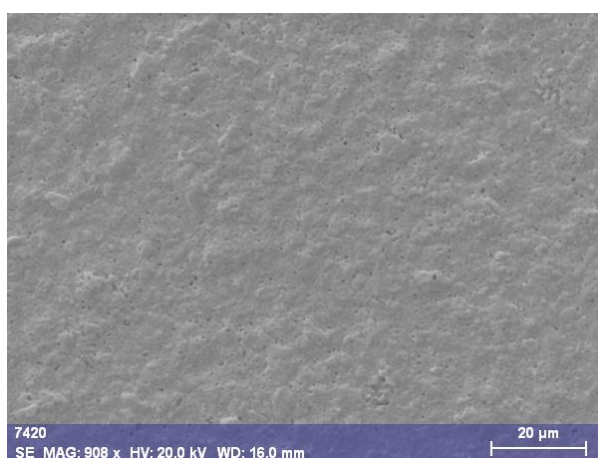


Rys. 92. EDS – Spot (punkt) 2.

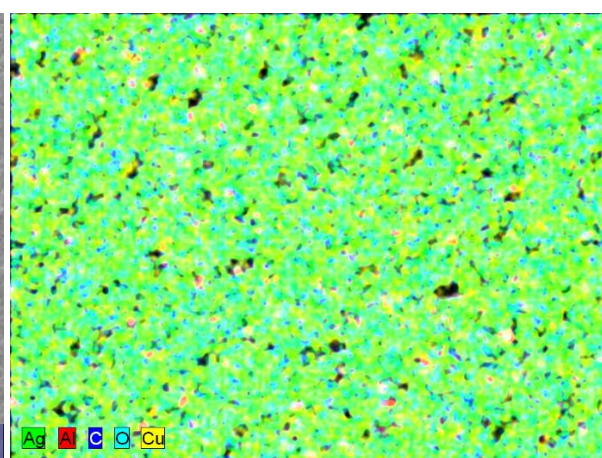


Rys. 93. EDS – Spot (punkt) 4.

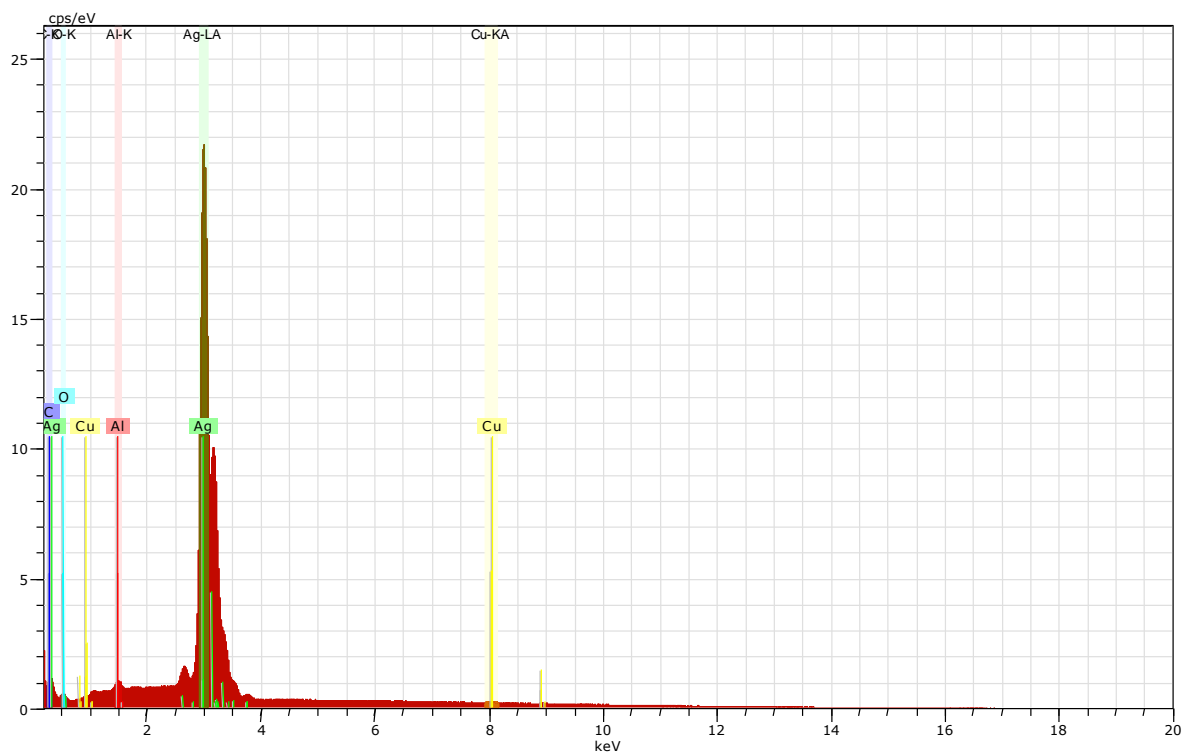
Aby potwierdzić poprawność badania skaningowym mikroskopem Phenom ProX przeprowadzono również mapowanie pierwiastkowe większego obszaru badanej próbki przy użyciu przystawki QUANTAX z detektorem XFlash® 6 for SEM. Wyniki przedstawiono na rysunku 94. W badanych próbkach pojawił się dodatkowo także glin, który pochodzi z ekranującego podłoża aluminiowego.



Rys. 94. Obrazowanie SEM warstwy srebrowej.



Rys. 95. Mapowanie detektorem XFlash® 6 for SEM.



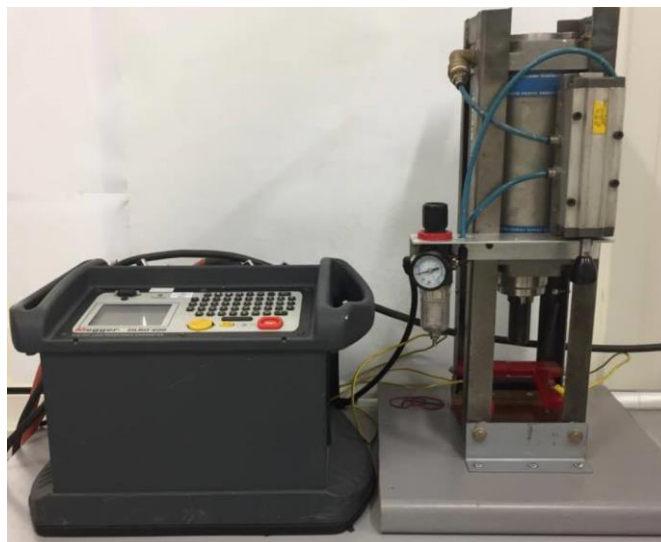
Rys.96. Widma pierwiastkowe warstwy srebrowej.

Mimo utrzymania wysokiej czystości sporządzania próbek, nie uniknięto drobnego zanieczyszczenia warstw srebrowych pyłem miedziowym powstałym w wyniku oczyszczania mechanicznego podłoża miedzianych, co widoczne jest na rysunkach 95. i 96., które przedstawiają widmo pierwiastków obecnych w warstwie - widać tam wyraźny pik pochodzących od miedzi.

8. Badania właściwości wytworzonych warstw srebrowych

8.1 Wpływ natężenia prądu oraz siły docisku zestyku na rezystancję jednostkową połączenia układu

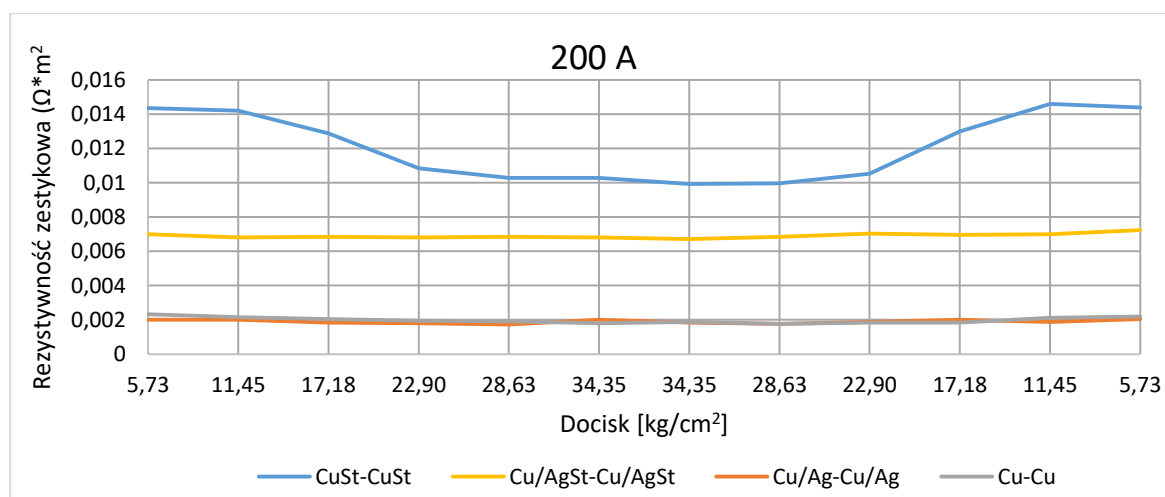
W ramach badań charakterystyki prądowej warstw srebrowych wytworzonych na elementach zestykowych szynoprzewodów zbadano wpływ docisku układu oraz natężenia prądu na rezystancję zestykową mierzonego układu [112]. Przeprowadzono również próby starzeniowe warstw z użyciem komory grzewczej - zbadano wpływ starzenia warstw na ich rezystancję zestykową rozłożoną w czasie. Aby zapewnić miarodajne odniesienie do pomiarów, zmierzono również rezystancję zestykową układu aluminium-aluminium oraz miedź-miedź po procesie czyszczenia mechanicznego oraz układu starzonego. Cykl starzenia zakładał grzanie w 200°C przez 1000 godzin [113]. Oczyszczanie mechaniczne powierzchni przeprowadzono przy użyciu szlifierki oscylacyjnej z użyciem ścierniwa P120, które po badaniach wstępnych wykazało najlepszą skuteczność adhezji do podłoża. Rezystancję zestykową warstw wytworzonych metodą natrysku pneumatycznego badano metodą Mostka Kelvina [94] przy użyciu cyfrowego omomierza niskich rezystancji Megger DLRO200, wyposażonego w sondę 4-ostrzową – przedstawiono go na rysunku 97.



*Rys.97. Stanowisko do pomiaru niskich rezystancji
- omomierz niskich rezystancji Megger DLRO200.*

Powłoki srebrowe wytworzono na próbkach aluminiowych o wymiarach 50x50 mm oraz na próbkach miedzianych 50x50 mm. Z przygotowanych uprzednio płytek złożono układ tak, aby warstwy srebrowe nakładały się na siebie (układ płytka – płytka). Płytki aluminiowe i miedziane ściskano przy pomocy tłoka pneumatycznego o średnicy roboczej 67,5 mm.

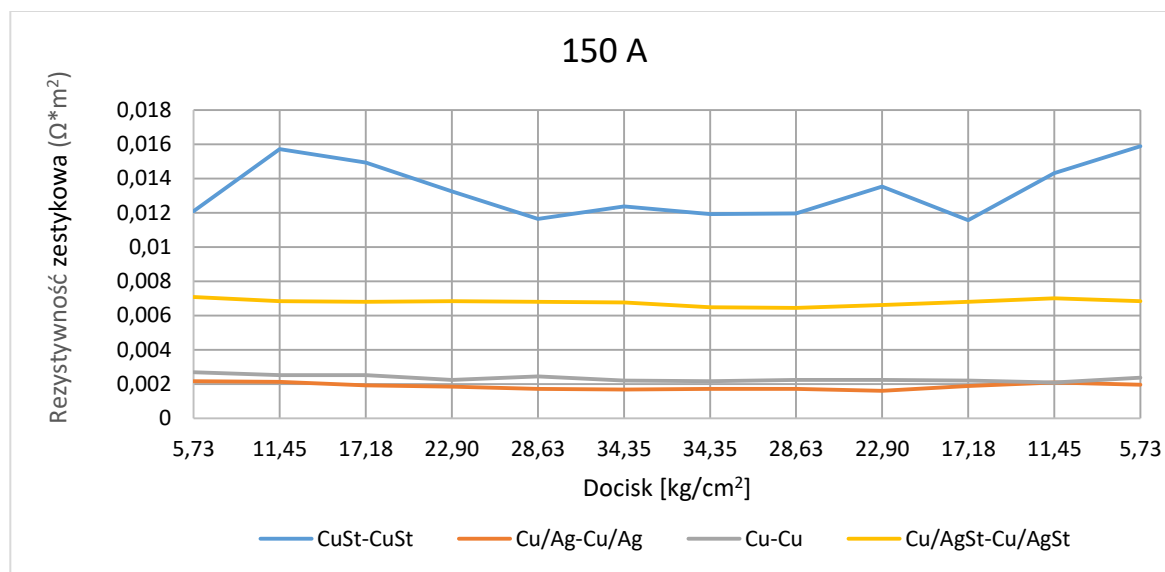
Pozwoliło to wyeliminować potencjalne uszkodzenia warstwy podczas skręcania, które wykorzystywane jest w warunkach przemysłowych. Wykonano serię pomiarów przy wymuszonym przepływie prądu o wartościach kolejno 50, 100, 150 i 200A. Wyniki pomiarów przedstawiono w postaci wykresów dla natężenia prądu od 50 do 200A, zarówno dla miedzi jak i aluminium na rysunkach 98. - 103. Jednak, aby móc przeprowadzić analizę porównawczą wszystkich próbek poddanych badaniu dla odpowiedniego natężenia prądu wprowadzono znormalizowaną jednostkę rezystywności zestykowej. Pomiary rezystancji zestykowej przeliczono z uwzględnieniem pola powierzchni jaką pokrywa warstwa srebrowa. Zabieg ten pozwolił na porównanie wartości rezystancji układu z pominięciem potencjalnego błędu wykonania warstw na powierzchni 50x50 mm. Przeliczenie rezystancji zestykowej względem pola powierzchni zestyku jest często spotykane w środowisku przemysłowym celem dokonania analizy porównawczej rezystancji układu zestyku dla różnej wielkości elementów zestykowych szyno-torów prądowych.



Rys. 98. Wartość rezystywności zestykowej dla miedzianego układu zestyku przy natężeniu prądu 200A. Wartości przedstawione dla czystej miedzi Cu-Cu, miedzi starzonej CuSt-CuSt, warstwy srebrowej na miedzi Cu/Ag-Cu/Ag, oraz dla warstwy srebrowej na miedzi starzonej Cu/AgSt-Cu/AgSt.

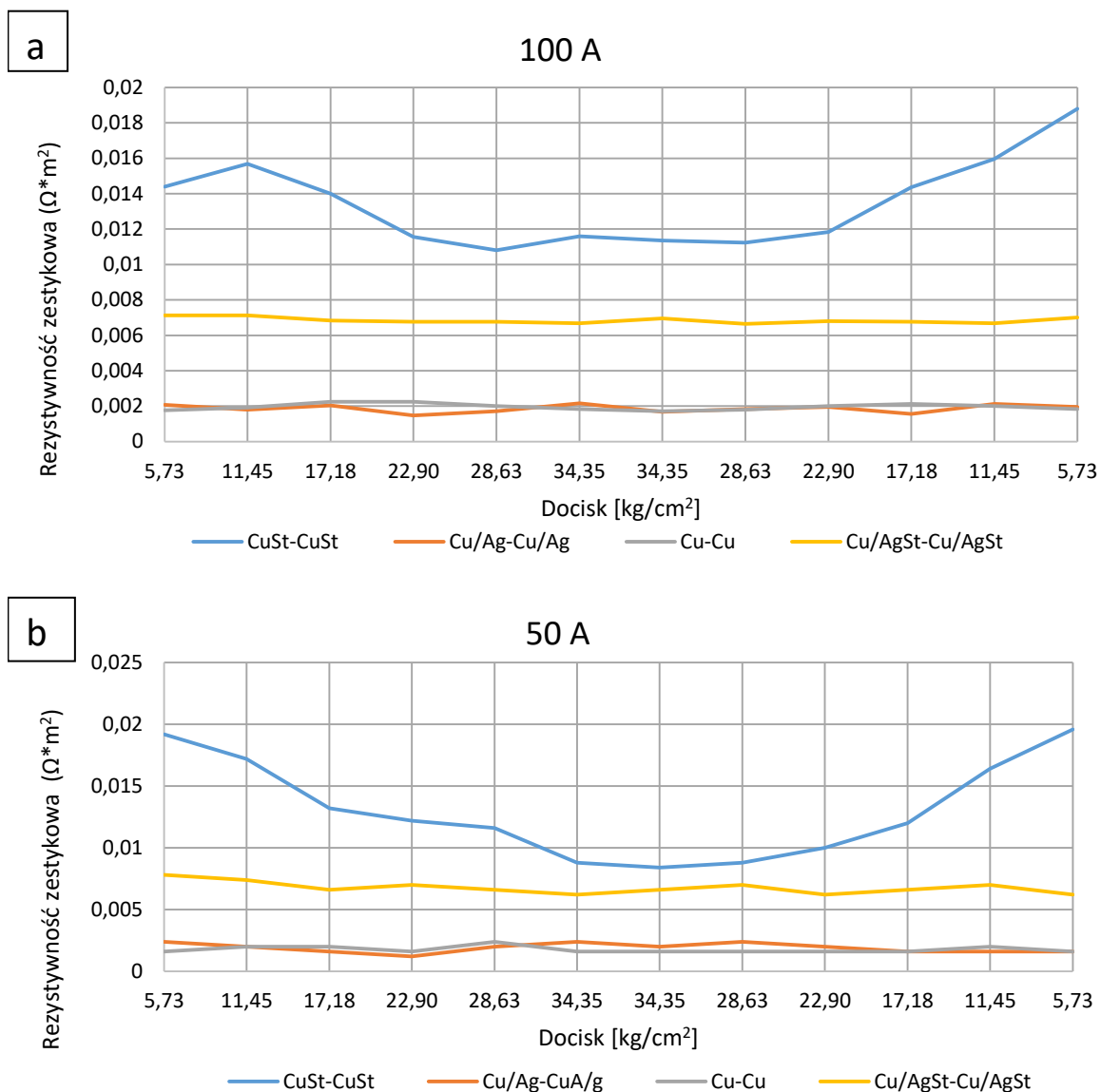
Zastosowanie warstwy srebrowej na podłożu miedzianym skutkowało praktycznie zrównaniem się wartości rezystancji jednostkowej zmierzonych na czystej miedzi zaraz po procesie oczyszczania mechanicznego. Natomiast widać wyraźną różnicę w wartościach rezystancji w przypadku próbek poddanych starzeniu. Rezystywność zestykowa warstw srebrowych na miedzi po starzeniu wzrosła. Była ona jednak wciąż wyraźnie mniejsza w stosunku do rezystancji jednostkowej czystej miedzi po procesie starzenia. Zależność

ta ukazuje zasadność stosowania ochronnych warstw srebrowych celem zabezpieczenia powierzchni czystego materiału podłoża przed degradacją tlenkową, która wpływa na wartość rezystancji zestyku.



Rys. 99. Wartość rezystywności zestykowej dla miedzianego układu zestyku przy natężeniu prądu 150A. Wartości przedstawione dla czystej miedzi Cu-Cu, miedzi starzonej CuSt-CuSt, warstwy srebrowej na miedzi Cu/Ag-Cu/Ag, oraz dla warstwy srebrowej na miedzi starzonej Cu/AgSt-Cu/AgSt.

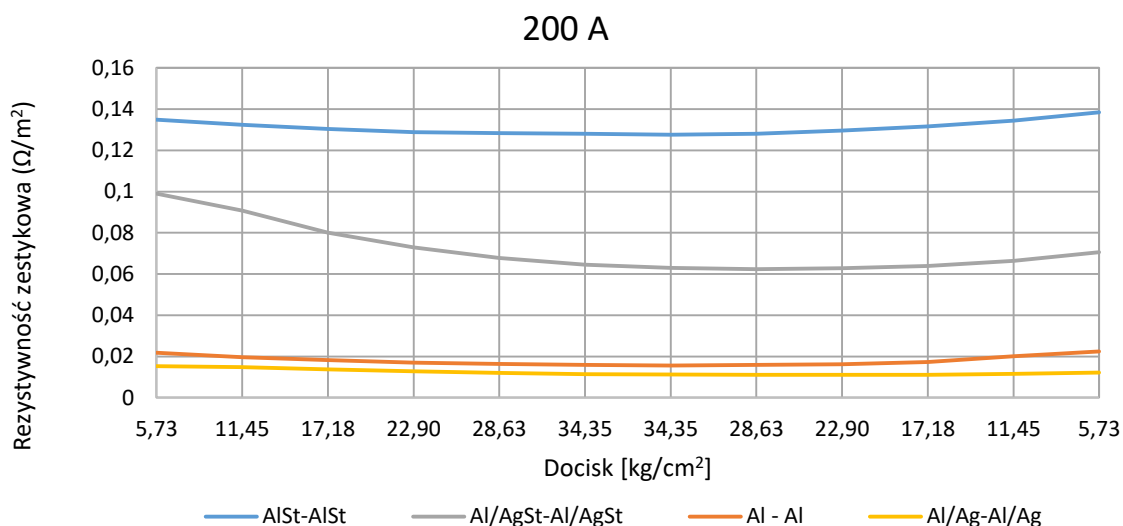
Analizując wykres zależności rezystywności zestykowej względem natężenia prądu w wysokości 150A zauważyć można, iż wartości rezystancji jednostkowej praktycznie nie uległy zmianie. Zachowują liniowy charakter mimo zmiany natężenia prądu. Jedyne krzywa określająca próbkę czystego podłoża miedzianego po procesie starzenia przybiera formę skokowego rozkładu wartości względem tego samego rodzaju krzywej przedstawionej na rysunku 98. Poniżej natomiast przedstawiono wykresy (Rys.100) dla wartości rezystywności zestykowej próbek podłoży miedzianych względem natężenia prądu elektrycznego dla 100A i 50A.



Rys. 100. Wartość rezystywności zestykowej dla miedzianego układu zestyku przy natężeniu prądu a - 100A, b – 50A. Wartości przedstawione dla czystej miedzi Cu-Cu, miedzi starzonej CuSt-CuSt, warstwy srebrowej na miedzi Cu/Ag-Cu/Ag, oraz dla warstwy srebrowej na miedzi starzonej Cu/AgSt-Cu/AgSt.

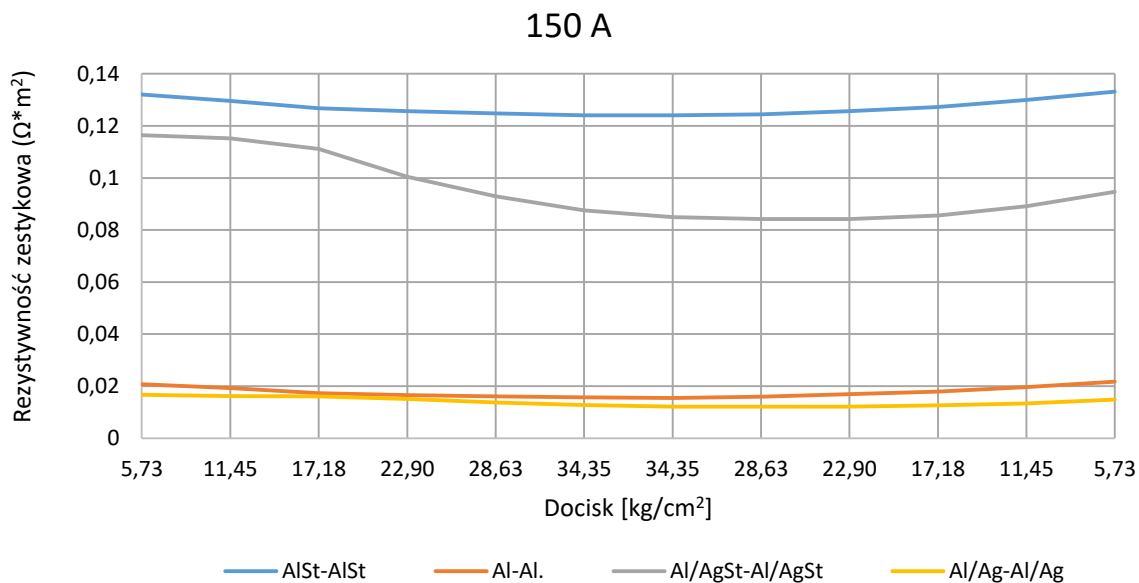
Zmniejszając natężenie prądu do wartości 100 i 50A zaobserwować można zwiększenie załamania krzywych obrazujących przebieg wartości rezystancji jednostkowej względem zastosowanego docisku. Zmniejszenie liniowości rozkładu krzywych względem wartości siły docisku tłoka w układzie pomiarowym skorelowane jest bezpośrednio z natężeniem prądu jakie zakładano podczas badania. Dodatkowo w każdym rozpatrywanym przypadku badania obserwuje się odchylenie wartości dla próbek czystego podłoża miedzianego po procesie starzenia. Wynika to z faktu wytworzenia w procesie starzenia rezystywnej warstwy tlenkowej,

która zawyża rezystancję zestyku. Zwiększając docisk tłoka w układzie pomiarowym dochodzi do lokalnego rozdzielania i sprasowania warstwy tlenkowej, co chwilowo obniża rezystancję całego zestyku. Widoczne jest to w postaci charakterystycznego rozkładu zmiennych wartości dla prób z podłożem miedzianym po starzeniu. Dla wartości maksymalnego docisku tłoka tj. 34,35 kg/cm² obserwujemy najniższą wartość rezystancji jednostkowej dla całego pomiaru.



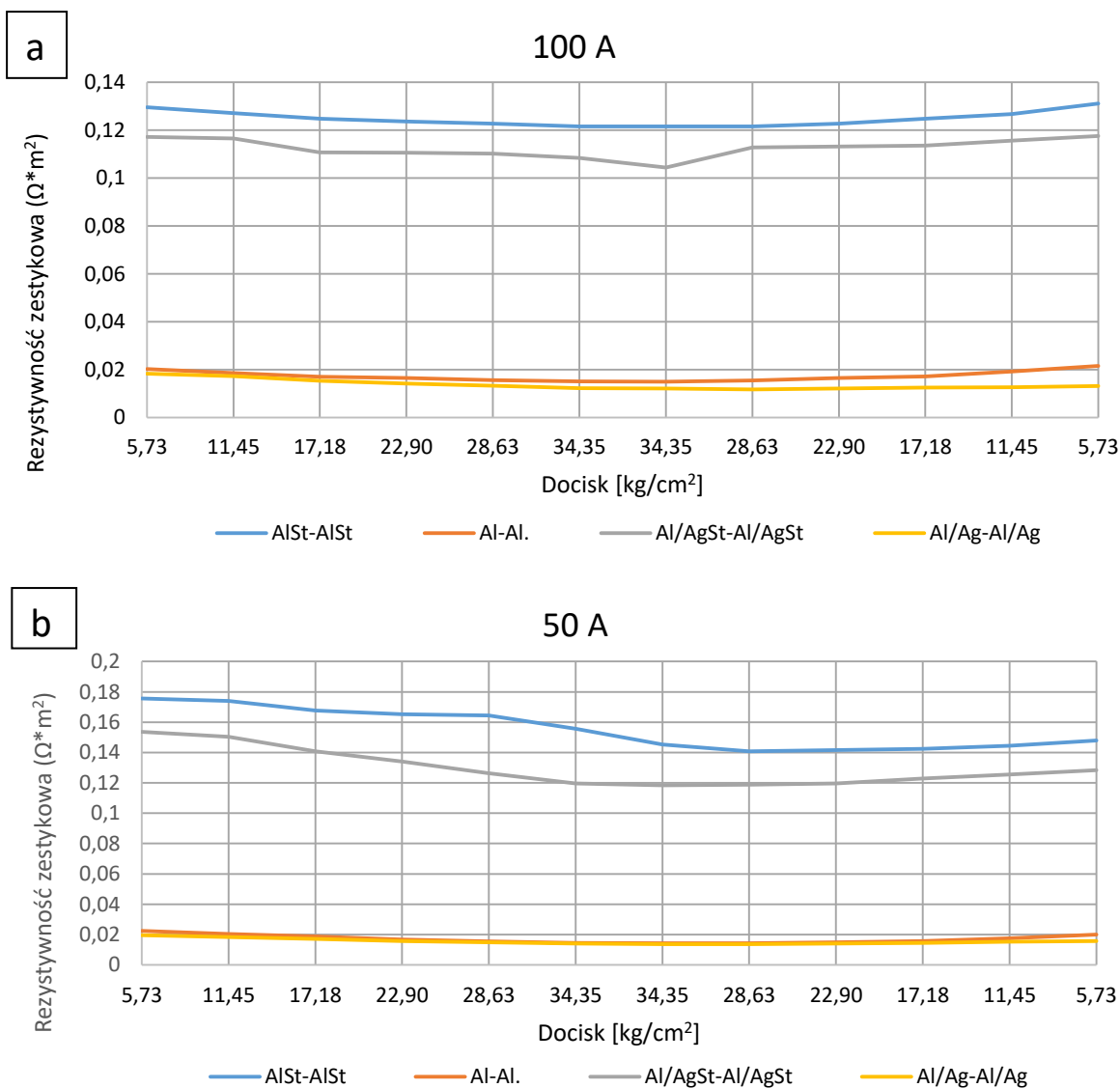
Rys. 101. Wartość rezystywności zestykowej dla aluminiowego układu zestyku przy natężeniu prądu 200A. Wartości przedstawione dla czystego aluminium Al-Al, aluminium starzonego AlSt-AlSt, warstwy srebrowej na aluminium Al/Ag-Al/Ag, oraz dla warstwy srebrowej na aluminium po procesie starzenia Al/AgSt-Al/AgSt.

W przypadku pomiarów rezystywności zestykowej dla podłoży aluminiowych charakter rozkładu wyników jest bardzo podobny jak w przypadku podłoży miedzianych. Warstwa srebrowa wytworzona na aluminium wykazuje nieznacznie mniejszą wartość przy pomiarach rezystancji, aniżeli w przypadku czystego aluminium - może być to spowodowane bardzo dużym potencjałem do utleniania samego aluminium. Przygotowane mechanicznie próbki aluminium nie były przetrzymywane w warunkach beztlenowych. Po procesie starzenia również układ z warstwą srebrową charakteryzuje się niższą wartością rezystywności w każdej wartości docisku w stosunku do wartości rezystywności w układzie czystego aluminium po starzeniu, co obrazuje rysunek 101.



Rys. 102. Wartość rezystywności zestykowej dla aluminiowego układu zestyku przy natężeniu prądu 150A. Wartości przedstawione dla czystego aluminium Al-Al, aluminium starzonego AlSt-AlSt, warstwy srebrowej na aluminium Al/Ag-Al/Ag, oraz dla warstwy srebrowej na aluminium po procesie starzenia Al/AgSt-Al/AgSt.

Analizując wyniki badania rezystancji zestykowej względem zmniejszenia wartości natężenia prądu 150, 100 i 50A obserwujemy stabilny i niezmienny przebieg krzywych dla wyników czystego aluminium oraz aluminium z warstwą srebrową. Charakter ten utrzymuje się niezależnie od wartości natężenia prądu oraz siły docisku tłoka podczas pomiaru. Wartości jednostkowej rezystancji układu dla próbek z warstwą srebrową są nawet nieznacznie mniejsze w stosunku do rezystancji zestyku czystego aluminium, co widać na rysunkach 101.-103.



Rys. 103. Wartość rezystywności zestykowej dla aluminiowego układu zestyku przy natężeniu prądu A - 100A, B – 50A. Wartości przedstawione dla czystej miedzi Cu-Cu, miedzi starzonej CuSt-CuSt, warstwy srebrowej na miedzi Cu/Ag-Cu/Ag, oraz dla warstwy srebrowej na miedzi starzonej Cu/AgSt-Cu/AgSt.

W przypadku pomiarów próbek wykonanych na podłożach aluminiowych występuje brak charakterystycznego załamania krzywych obrazujących wartości rezystywności zestykowej względem siły docisku. Zaobserwować je można natomiast analizując wyniki próbek na podłożach miedzianych. Brak kruchej i łamliwej warstwy tlenkowej na podłożu aluminiowym wynika z faktu występowania określonej struktury krystalicznej glinu i jej samostabilizacji względem procesów utleniania [114,115].

8.2 Wpływ temperatury i czasu spiekania kompozytu nanosrebrowego na wartość rezystywności ścieżek przewodzących.

Otrzymane metodą sitodruku ścieżki przewodzące wytworzone z kompozytu nanosrebrowego PCUN nałożono na podłoża szklanych. Podłoże jakie zostało użyte do badania musiało wykazywać charakter rezystywny, tak aby pomiar rezystancji ścieżki nie był zaburzony przez parametry elektryczne materiału przewodzącego. Stąd też postanowiono użyć szkła jako ogólnodostępnego, rezystywnego materiału podłoża. Podczas pomiarów rezystancji zbadano wpływ temperatury spiekania kompozytu nanosrebrowego PCUN na parametry elektryczne ścieżek skorelowane z adhezją ścieżki, czasem ich spiekania oraz temperaturą w jakiej prowadzony był wypał kompozytu. Dodatkowo wprowadzono również zmienną w postaci podwójnego i pojedynczego nałożenia kompozytu metodą sitodruku – odpowiednio Print/Print oraz Print. Po analizie danych przedstawionych w tabeli 12 postanowiono przeprowadzić proces spiekania ścieżek srebrowych w temperaturze 250°C, oraz 300°C, z czasem wypału 60 i 75 minut. Powyższe wartości temperatury oraz czasu spiekania ścieżek wynikały z braku adhezji dla temperatur poniżej 250°C, oraz czasu prowadzenia procesu mniej niż 60 minut.

Próbki kompozytu srebrowego nanoszono techniką sitodruku. Pierwszą partię wytworzonych próbek nałożono metodą tzw. Print, czyli pojedynczego przebiegu rakli, natomiast drugą partię próbek nałożono metodą Print/Print, czyli stosując podwójny nadruk materiału kompozytu w to samo miejsce na próbkach. Po aplikacji sitodrukiem podłoża szklane wraz z nałożonymi ścieżkami suszone były w temperaturze 120°C przez 10 minut, następnie umieszczone zostały w rozgrzanym piecu do 250°C oraz w piecu rozgrzanym do 300°C. Po osiągnięciu zadanego czasu procesu wypalenia tj. 60 minut i w drugim przypadku 75 minut próbki wyciągano z pieca i odstawiano do swobodnego ostygnięcia w temperaturze otoczenia.

Dla każdej badanej próbki mierzono rezystancję „R” testowej ścieżki o łącznej powierzchni 200 kwadratów (wymiar pojedynczego kwadratu 1x1mm) przy pomocy multimetru cyfrowego Solartron 7150 Plus. Następnie obliczano rezystancję powierzchniową R/\square ścieżki. Aby móc obliczyć wartość rezystywności całości ścieżki zmierzono jej grubości po procesie wypalenia za pomocą metody XRF z wykorzystaniem urządzenia Fischerscope X-Ray XDLM. Spektroskopia rentgenofluorescencyjna umożliwia pomiar ilościowy atomów konkretnego pierwiastka w punkcie pomiarowym, co przekłada się na dokładną ilość atomów srebra występujących w warstwie/ścieżce. Możliwe jest zadanie pomiaru grubości w konkretnym obszarze pomiarowym zamiast w pojedynczym punkcie, co pozwala na jeszcze dokładniejsze obliczenie grubości warstwy wyrażonej w μm .

Wyniki przedstawiono tabelarycznie z uwagi na dużą ilość interakcji poszczególnych parametrów badania. Wartość rezystywności badanych ścieżek zależy bowiem zarówno od temperatury wypału, jego czasu, ale również należy uwzględnić poziom geometrii ścieżki w przeliczeniu na jej grubość ścieżki. W tabeli 16 przedstawiono wyniki dla kompozytu PCUN w wersji pojedynczego nadruku – PRINT, natomiast w tabeli 17 dla podwójnego nadruku – PRINT-PRINT.

Tab. 16. Wpływ temperatury i czasu wypału na wartość rezystywności ścieżek przewodzących. Metoda PRINT, kompozyt srebrowy PCUN

Temperatura	Rezystancja ścieżki [Ω]	Średnia grubość ścieżki [μm]	Rezystywność [$\Omega \cdot \text{m} \cdot 10^{-8}$]	Czas wypału [min]	Adhezja
250	7,8	2,508	1,44E-07	60	+/-
	6,4	2,508	1,18E-07		+
	7,1	2,508	1,31E-07		+
	1,35	2,563	2,54	75	+
	1,32	2,563	2,49		+
	1,31	2,563	2,47		+
300	0,82	3,491	2,10	60	+
	0,96	3,491	2,46		+
	0,88	3,491	2,26		+
	0,95	3,831	2,68	75	+
	0,93	3,831	2,62		+
	0,92	3,831	2,59		+

Tab. 17. Wpływ temperatury i czasu wypału na wartość rezystywności ścieżek przewodzących. Metoda PRINT/PRINT, kompozyt srebrowy PCUN.

Temperatura	Rezystancja [Ω]	Średnia grubość ścieżki [μm]	Rezystywność [$\Omega \cdot \text{m} \cdot 10^{-8}$]	Czas wypału [min]	Adhezja
250	2,0	1,477	2,17	60	+/-
	1,9	1,477	2,06		+/-
	1,8	1,477	1,95		+
	1,9	1,463	2,04	75	+
	1,75	1,463	1,88		+
	1,7	1,463	1,82		+
300	1,94	1,579	2,25	60	+
	1,93	1,579	2,24		+
	1,95	1,579	2,26		+
	1,46	1,533	1,64	75	+
	1,51	1,533	1,70		+
	1,53	1,533	1,72		+

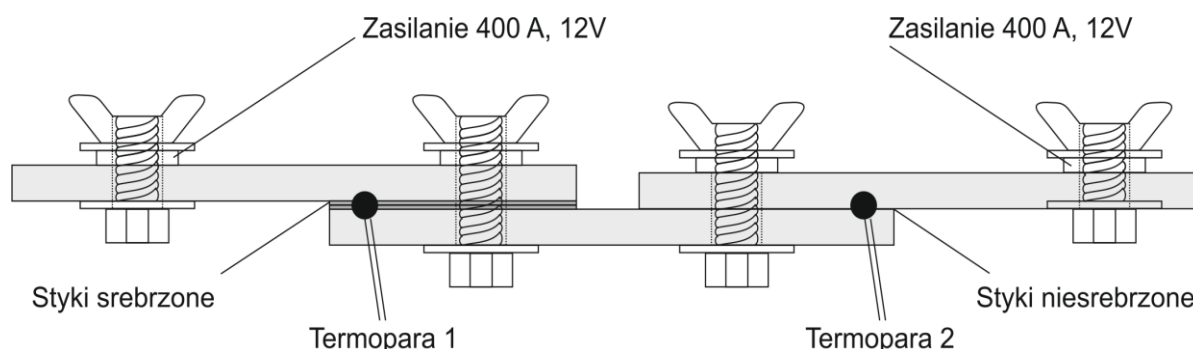
Analizując wyniki uzyskane podczas prób określenia wpływu temperatury, czasu oraz liczby nadruków sitodrukiem na wartość rezystywności wytwarzanych ścieżek zauważyć można, iż

grubość ścieżki dla pojedynczego przejścia rakli jest zdecydowanie większa niż w przypadku pojedynczego nadruku. Metoda PRINT/PRINT pozwala na wygładzenie powierzchni ścieżki, nakładając materiał dokładniej w puste przestrzenie powstałe podczas pojedynczego przejścia rakli. Dodatkowo zbiera naddatek aplikowanego kompozytu z próbki co jest powodem zmniejszenia grubości uzyskiwanych ścieżek. W przypadku wartości rezystancji badanych ścieżek srebrowych zauważono, że przy pojedynczym przejściu rakli (PRINT) i wypaleniu ścieżek w 250°C wartość oporu elektrycznego dla kolejnych trzech prób z serii pomiarowej dla czasu 60 i 75 minut różni się znacząco od siebie. Natomiast brak tej zależności w przypadku próbek nanoszonych metodą PRINT/PRINT. Nie zaobserwowano różnic wartości rezystancji pomiędzy czasami wypalania próbek, co świadczy o pozytywnym wpływie zwiększenia liczby nadruków na proces wypalania ścieżek srebrowych. Analiza dalszych wyników dla temperatury spiekania ścieżek 300°C nie wykazała takich zależności jak w przypadku wyników pochodzących z pomiarów rezystancji dla temperatury 250°C. Zarówno dla metody PRINT jak i PRINT/PRINT zwiększenie temperatury spiekania wyeliminowało rozbieżności pomiędzy wartością rezystywności ścieżek srebrowych dla różnych czasów spiekania.

8.3 Wpływ zastosowania warstwy srebrowej na wzrost temperatury układu zestykowego

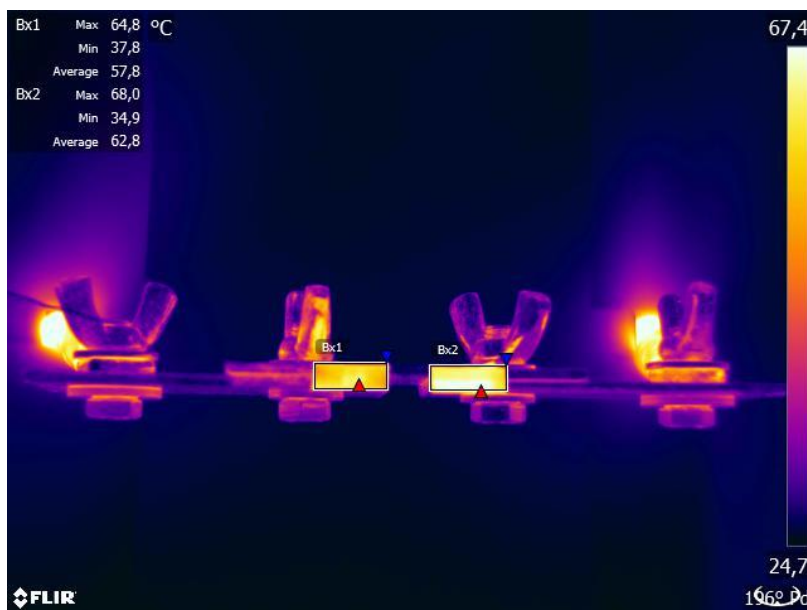
Przepływ prądu przez szynoprzewody i układy zestyku wywołuje ich ciągłe nagrzewanie [116]. Gwarancją niezawodnego działania aparatów elektrycznych jest odpowiednie dobranie składowych całego przewodu tak, aby w stanie obciążenia nie generowały one nadmiernej temperatury w warunkach różnej stabilności klimatycznej oraz zmiennych czynników pogodowych. Żeby takie połączenia mogły skutecznie i długoterminowo działać należy w ich budowie uwzględnić elementy odprowadzające dostateczną ilość ciepła z układu, tak aby ten się nie przegrzewał. Generowanie większej temperatury skorelowane jest bezpośrednio z parametrem rezystancji zestykowej [117]. Im wyższa rezystancja zestykowa tym styk generuje wyższą temperaturę. Zależy to od jakości połączenia ustanowionego podczas łączenia poszczególnych elementów zestykowych. Problem stanowi tutaj łatwo utleniający materiał, z którego wykonane są takie połączenia. Zarówno aluminium jak i miedź w obecności temperatury wyższej niż temperatura otoczenia zaczynają ulegać przyspieszonej pasywacji. Zarówno tlenki glinu jak i miedzi posiadają rezystywny charakter. W ramach prac badawczych nad warstwą srebrową zauważono, iż połączenia posiadające warstwy srebrowe wykazują wyraźnie dłuższą użyteczność i czas eksploatacji. Postanowiono zatem zbadać wpływ zastosowania warstwy srebrowej w układzie zestyku na temperaturę generowaną przez taki

układ. Do badania przygotowano 3 płytki aluminiowe o wymiarach 90x50x3mm. Połowę powierzchni dwóch pierwszych płytek pokryto kompozytem i wypalono w piecu. Uzyskana warstwa srebra posiadała grubość 10um. Trzecią płytkę pozostawiono bez srebrzenia. Następnie płytki skręcono ze sobą w jeden układ uzyskując dwa interfejsy: styk aluminium/srebro - srebro/aluminium oraz styk aluminium-aluminium. Układ zaprezentowano na rysunku 104.



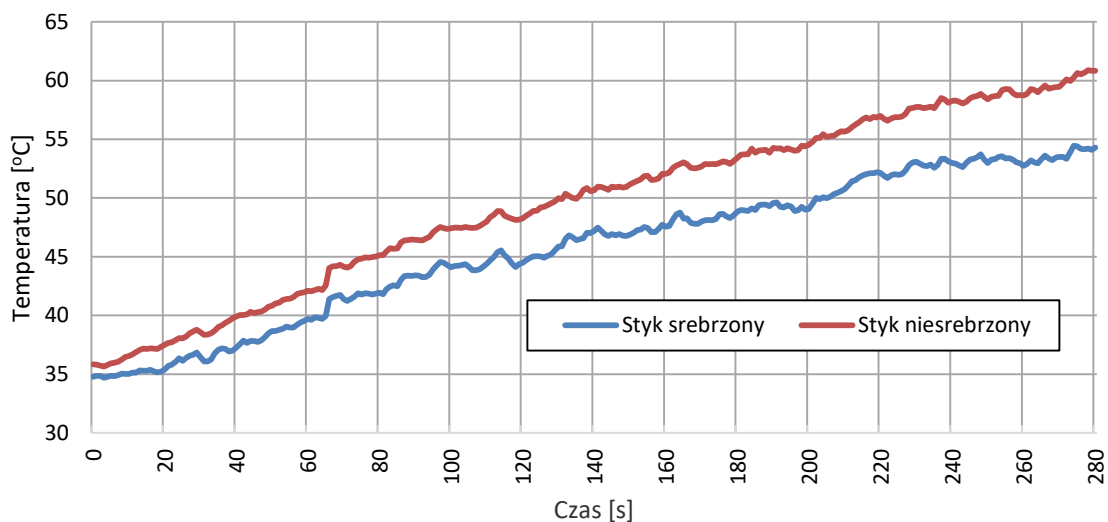
Rys. 104. Układ pomiarowy z parą styków srebrzonych i niesrebrzonych.

Następnie układ podłączono pod wymuszone źródło prądu o natężeniu 400A, następnie przeprowadzono badanie termowizyjne za pomocą kamery FLIR T620. W celu standaryzacji emisyjności badanych styków naklejono na nie czarną taśmę o emisyjności 0,95. Poprawność mierzonej temperatury zweryfikowano dodatkowo poprzez dołożenie do układu badawczego dwóch termopar, które rejestrowały przebieg przyrostu temperatury względem czasu pod stałym obciążeniem prądowym.



Rys. 105. Termogram z parą styków srebrzonych i niesrebrzonych.

Termogram przedstawia rozkład temperatur w badanych polach pomiarowych mieszczących się dokładnie w miejscach styku dwóch układów w czasie 120 sekund od rozpoczęcia badania. W drugim punkcie pomiarowym widać wyraźnie, iż temperatura jest wyższa niż w punkcie numer jeden. Różnica pomiędzy dwoma punktami wynosiła 4°C. Dokładny pomiar i wzrost temperatury przedstawiono na rysunku 106.



Rys. 106. Nagrzewanie styków srebrzonego i niesrebrzonego pod obciążeniem prądowym 400A.

Jak można zauważyć w punkcie pomiarowym styku niesrebrzonego temperatura wzrastała szybciej, niż w przypadku styku srebrzonego. Podczas 280 sekund pomiaru różnica temperatury

między dwoma układami wynosiła 7°C. Biorąc pod uwagę wzrostowy charakter różnicy między dwoma układami zestyku wnioskować można, że różnica temperatury pomiędzy nimi będzie dalej wzrastać. Co za tym idzie, warstwy srebrne utworzone na powierzchniach zestykowych wywołują pozytywny efekt w postaci obniżonej temperatury pracy zestyku względem czasu eksploatacji.

9. Wdrożenie przedmiotu badań do przemysłu

Wszystkie planowane badania oraz wykonane oznaczenia miały na celu określenie potencjału przemysłowego do opracowania technologii alternatywnej dla procesów elektropowlekania elementów zestykowych szynoprzewodów prądowych wykorzystywanych do przesyłu energii elektrycznej. Rozpoczęto procedurę wdrożenia wyników badań przemysłowych dotyczących opracowania technologii wytwarzania kompozytu na bazie nanoproszku srebra do wykonywania warstw przewodzących na elementach zestykowych szynoprzewodów miedzianych i aluminiowych w ramach projektu „Doktorat Wdrożeniowy”. Wdrożenie przemysłowe wyników badań przeprowadzono w firmie Helioenergia Sp. z o.o. z udziałem firmy Abraxas Jeremiasz Olgierd, w której obok Politechniki Warszawskiej realizowałem projekt „Doktorat Wdrożeniowy”. Przedmiot wdrożenia został podzielony na dwie części: produkcyjną oraz aplikacyjną. W części produkcyjnej podjęto próby zaimplementowania procesów wytwarzania prekursorów nanoproszku srebra, nanoproszków srebra oraz wytwarzanie kompozytów nanosrebrowych w praktykę produkcyjną firmy Helioenergia Sp. z o.o. Podjęto decyzję o implementacji produkcji kompozytu w oparciu o jeden rodzaj prekursora. Wybrano palmitynian srebra z uwagi na prezentowane we wcześniejszych rozdziałach wyniki stabilności, zawieszalności oraz jakości uzyskiwanych nanoziaren. Etap przemysłowego wdrożenia wymagał wyboru najlepszej pod względem technologicznym opcji badanych prekursorów nanoproszku srebra, samego nanoproszku srebra.

Aby wdrożyć produkcję prekursorów srebra na skale przemysłową zaprojektowano oraz wybudowano zespół reaktorów (mieszalników), do produkcji prekursorów nanoproszku srebra. Układ przedstawiono na rysunku 107.



Rys. 107. Zespół reaktorów do syntezy prekursorów nanoproszku srebra.

Oprócz układu mieszalników połączonych ze sobą szeregowo za pomocą pomp perystaltycznych, zaprojektowano oraz zbudowano w firmie Abraxas Jeremiasz Olgierd oraz Helioenergia Sp. z o.o. elementy technologiczne, które stanowiły całość linii produkcyjnej bazując na schemacie technologicznym otrzymywania prekursorów nanoproszku srebra przedstawianym na rysunku 10. Przystosowano pomieszczenie produkcyjne, do którego została doprowadzona instalacja z wodą demineralizowaną, przepływowym podgrzewaczem wody służącym do wstępnego podgrzania wody procesowej. Dodatkowo zbudowano zespół zbiorników sprzężonych z lejem Buchnera o średnicy 100 cm, który służy do filtracji przy pomocy instalacji centralnej próżni otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej ze zbiornika głównego. Całość instalacji filtracji przedstawiono na rysunku 108. Do procesu suszenia, po analizie wyników częściowych uzyskanych w ramach czynności technologicznych w skali laboratoryjnej wybudowana została specjalnie przez firmę Helioenergia Sp. z o.o. suszarka w postaci wielkogabarytowej szafy grzewczej z rekuperacją, którą przedstawiono na rysunku 109.



Rys.108. Zestaw do filtracji przemysłowej.



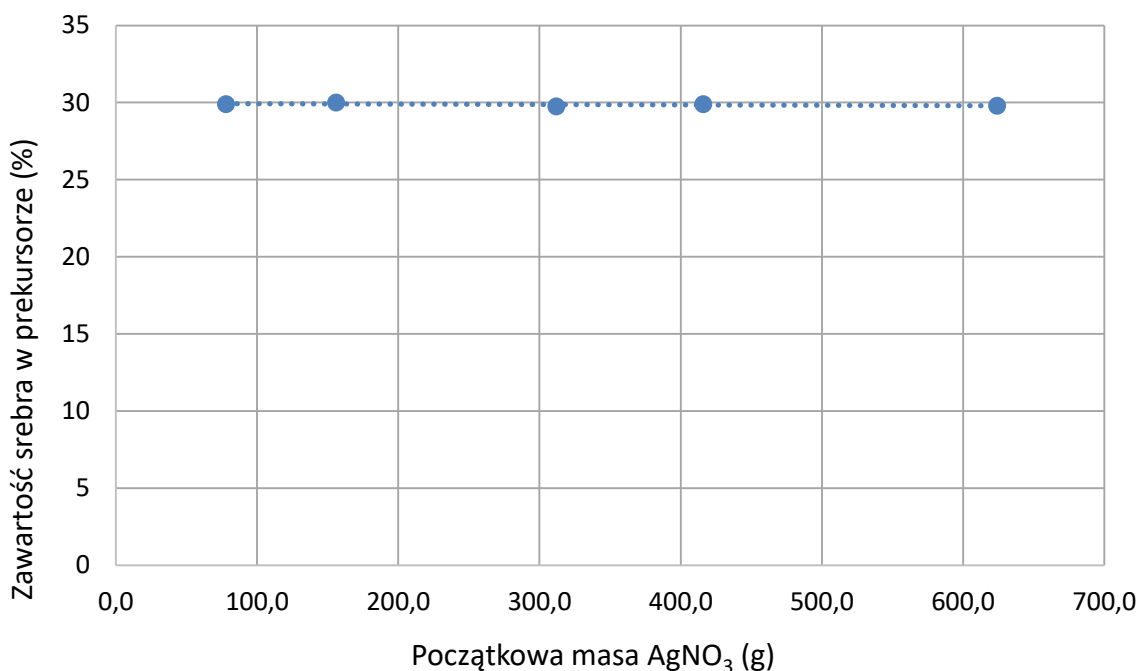
Rys.109. Szafa grzewcza.

Podjęto próby określenia wpływu zwiększania skali na jakość uzyskiwanego prekursora nanoproszku srebra. Wpływ ten wyrażono w przeliczeniu na procentową zawartość czystego srebra w prekursorze, jako wyznacznik przebiegu dwuetapowej reakcji chemicznej opisanej w rozdziale 4. Zawartość procentową srebra określono przy pomocy stosowanej w podrozdziale 4.1.2 metody wagowej z użyciem pieca komorowego. Aby określić wpływ zwiększenia skali podczas reakcji założono pięć kolejno wykonanych po sobie syntez prekursora nanoproszku srebra, każdorazowo używając większej ilości reagentów. Odpowiednie ilości reagentów wraz z uzyskaną masą prekursora po końcowym etapie suszenia przedstawiono w tabeli 18.

Tab. 18. Ilość reagentów użyta do oznaczenie wpływu procesu skalowania na zawartość procentową srebra w prekursorze.

Kwas Palmitynowy [g]	CH₃OH [ml]	NaOH [g]	H₂O DI [ml]	AgNO₃ [g]	Masa prekursora po suszeniu [g]
127,5	3000,0	18,0	9000,0	78,0	161,6
255,0	6000,0	36,0	18000,0	156,0	324,5
510,0	12000,0	72,0	36000,0	312,0	646,9
680,0	16000,0	96,0	48000,0	416,0	867,4
1020,0	24000,0	144,0	72000,0	624,0	1297,8

Do wykonania oznaczenia użyto wyłącznie reaktora chemicznego zbudowanego dla skali przemysłowej w którym przygotowano pięć metaloorganicznych syntez chemicznych prekursora nanoproszku srebra. Każda synteza chemiczna prowadzona była w identycznych warunkach temperaturowych, oraz technologicznych, opisach w podrozdziale 4.1.1 niniejszej pracy. Uwzględniono również wpływ takich elementów na zawartość czystego srebra w prekursorze jak ilość płukań prekursora oraz przewodność wody procesowej. Na potrzeby oznaczenia, sugerując się wynikami prób laboratoryjnych, użyto wody DI o przewodności 10 μ S/cm, oraz płukano trzykrotnie wodą DI i dwukrotnie alkoholem metylowym końcowy produkt syntezy. Wyniki przedstawiono na rysunku 110.



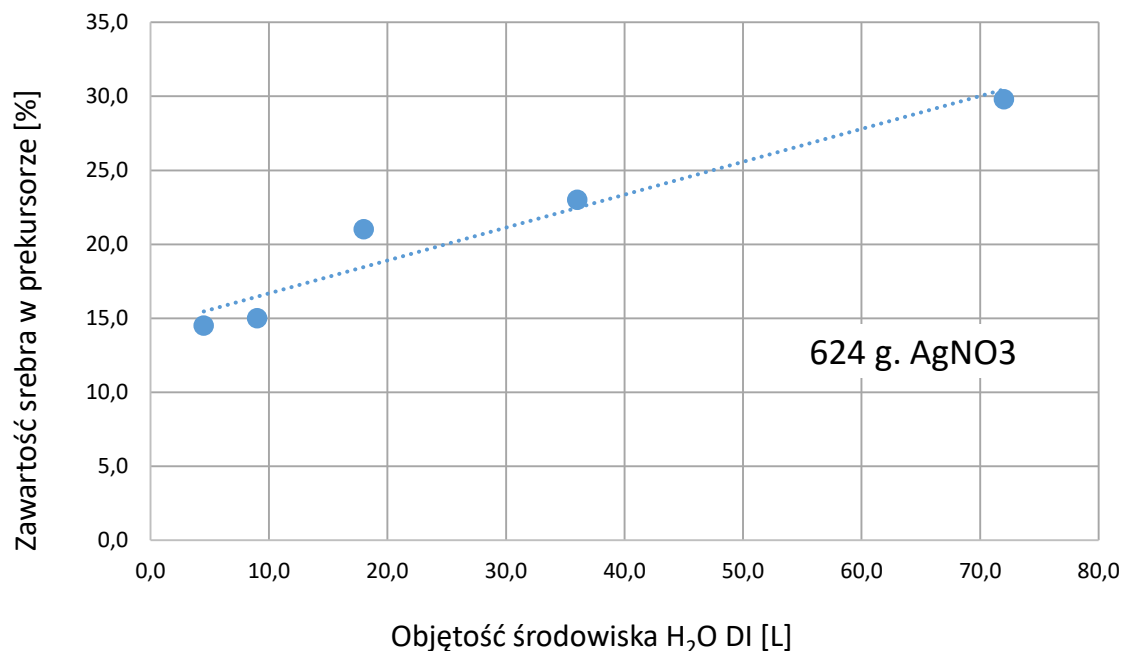
Rys. 110. Wpływ zwiększania objętości reagentów na procentową zawartość srebra w prekursorze w odniesieniu do użytej masy donorów Ag⁺ pochodzących od AgNO₃.

Analizując wyniki badania wnioskować można, iż zwiększając każdorazowo ilość reagentów przy zachowaniu tych samych warunków procesowych dla reakcji otrzymujemy stałą zawartość czystego srebra w prekursorze. Wnioskować można, że jest to proces w pełni skalowalny. Jedynym ograniczeniem jakie zauważono jest robocza objętość głównego reaktora, w którym przeprowadzany jest proces syntezy. Z tego powodu przeprowadzono kolejne oznaczenie zawartości srebra w prekursorze, zmieniając objętość medium procesowego, tak aby całość syntezy przebiegała w wyższych stężeniach reagentów, aby otrzymać tym samym większą ilość prekursora z mniejszej objętości wody użytej w procesie. Przeprowadzono pięć kolejnych syntez chemicznych z zachowaniem wszystkich parametrów technologicznych tego procesu, uwzględniając stałe ilości wszystkich reagentów prócz objętości medium reakcji. Ilości reagentów wraz z uzyskaną masą prekursora przedstawiono w tabeli 19.

Tab. 19. Ilość reagentów użyta do oznaczenie wpływu zmniejszania objętości medium reakcji na zawartość procentową srebra w prekursorze.

Kwas Palmitynowy [g]	CH ₃ OH [ml]	NaOH [g]	H ₂ O DI [ml]	AgNO ₃ [g]	Masa prekursora po suszeniu [g]
1020,0	24000,0	144,0	72000,0	624,0	1296,3
1020,0	24000,0	144,0	36000	624,0	1132,8
1020,0	24000,0	144,0	18000	624,0	1111,2
1020,0	24000,0	144,0	9000	624,0	1109,1
1020,0	24000,0	144,0	4500	624,0	1002,0

Powyższe wyniki uzysku finalnego prekursora wskazują na zmianę przebiegu reakcji. Zmniejszanie objętości medium reakcji skutkowało spadkiem masy uzyskiwanego prekursora, co może już wskazywać na obniżenie jakości samej reakcji. Uzyskane prekursory nanoproszku srebra w postaci palmitynianu srebra poddano procedurze oznaczenia zawartości srebra metodą wagową po procesie spalania, wyniki przedstawiono w formie wykresu na rysunku 111.



Rys. 111. Wpływ zmniejszania ilości medium reakcji na zawartość procentową srebra w prekursorze przy stałym udziale masowym donorów Ag⁺ - 624 gramów AgNO₃

Oznaczana ilość srebra w końcowym produkcie syntezy każdorazowo przy zmniejszaniu objętości medium reakcji malała. Potwierdzono tym samym, że maksymalna wydajność reakcji zachodzi przy zachowaniu odpowiednich ilości reagentów w stosunku do objętości medium reakcji.

Przemysłowy proces termicznej redukcji prekursora.

Następnym etapem procesu wdrożenia było wybudowanie 3 reaktorów w skali technicznej. Budowa i opis reaktora została przedstawiona w dziale 4.2.1. Maksymalna ilość prekursora jaka może zostać poddana procesowi termicznej redukcji to ok 700 – 720 gramów. Wynika to z objętości samej komory spalania w reaktorze. Podczas realizacji badań w ramach projektu „Doktorat Wdrożeniowy” edycja I przedstawiono wpływ temperatury na jakość uzyskiwanego nanoproszku srebra. Stąd też w przemysłowym procesie skalowania technologii podjęto decyzję o powieleniu ilości reaktorów do termicznej redukcji prekursora i bazowaniu na maksymalnej objętości prekursora jaką można poddać procesowi termicznemu. Reaktory do uzyskiwania nanoproszku srebra przedstawiono na rysunku 112.

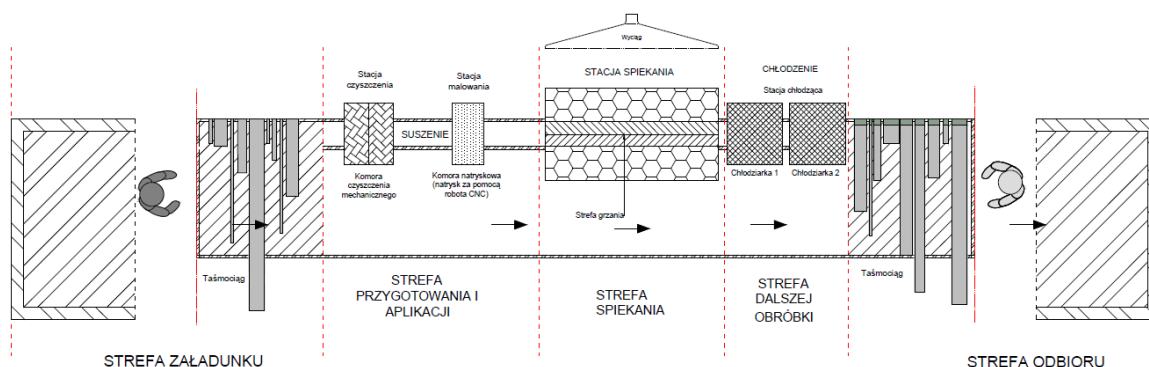


Rys. 112 Reaktory termiczne do redukcji prekursora nanoproszku srebra w skali przemysłowej.

Do każdego z reaktorów została doprowadzona instalacja azotu, oraz osobny wyciąg emitowanych oparów w czasie redukcji prekursora. Dodatkowo w ramach współpracy we wdrożeniu z firmą Helioenergia Sp. z o.o. jeden z reaktorów został wyposażony w sterowany automatycznie siłownik podnoszący górną pokrywę reaktora wraz z kominem wylotowym. Miało to na celu dalsze usprawnianie przemysłowego procesu produkcji. Kartę produkcji prekursora oraz kartę produkcji nanoproszku srebra przedstawiono w Załączniku nr 4. Kartę SDS nanoproszku srebra oraz Kartę SDS kompozytu srebrowego przedstawiono w Załączniku nr 4.

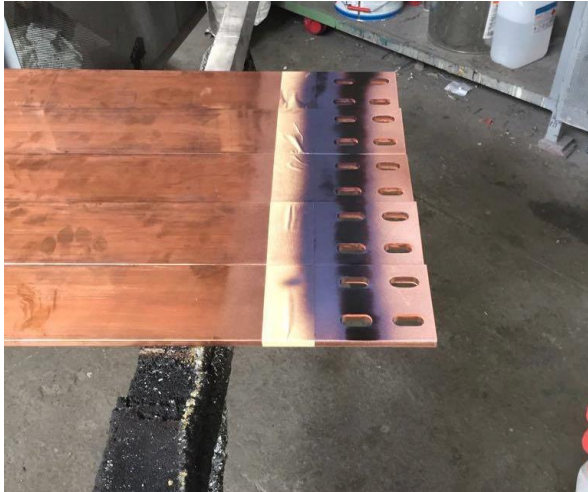
Wdrożenie aplikacji przemysłowej

Etap aplikacyjny wdrożenia przedmiotu badań do przemysłu zakładał zaprojektowanie oraz wybudowanie pilotażowej linii produkcyjnej łączącej ze sobą czyszczenie mechaniczne podłoży, nakładanie kompozytu, proces spiekania warstw oraz strefę chłodzenia. Schemat stanowiska do spiekania warstw srebrowych przedstawiono na rysunku 113.



Rys. 113 Schemat stanowiska do spiekania warstw srebrowych.

Podjęto próby przemysłowego wytwarzania warstw srebrowych przy udziale elementów wielkogabarytowych. Helioenergia Sp. z o.o. we współpracy z firmą Holduct postawiła demonstracyjną linię pilotażową, w skład której wchodził przede wszystkim piec przelotowy do spiekania warstw wraz z podajnikiem elementów spiekanych. Na tym etapie wdrożenia strefę przygotowania podłoży i strefę aplikacji przygotowano w osobnym pomieszczeniu. Zagospodarowano pomieszczenie lakierni przemysłowej pod kątem nakładania warstw srebrowych. Nanoszenie warstw metodą natrysku przemysłowego przedstawiono na rysunkach 114. i 115.



Rys. 114. Proces nakładania farby natryskiem pneumatycznym.



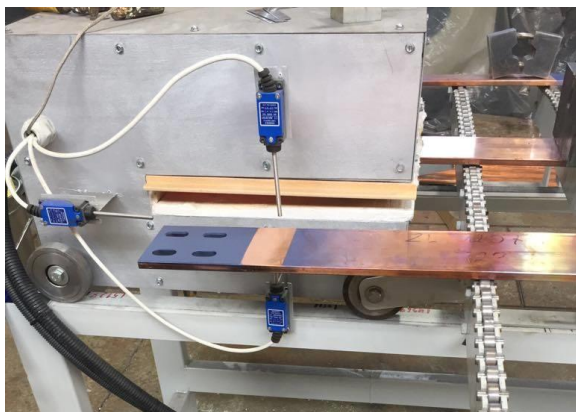
Rys. 115. Widok warstw srebrowych przed suszeniem.

Prace przemysłowego wdrożenia rozpoczęto równolegle dla elementów miedzianych oraz aluminiowych. Dla aluminiowych elementów zestykowych i łączeniowych do procesu spiekania warstw użyto wielkogabarytowego pieca komorowego. Aluminium z nałożoną w pomieszczeniu lakierni warstwą srebrową zostało ułożono na specjalnych rusztowaniach, tak aby wykorzystać całą objętość roboczą komory pieca, bez potrzeby rozdzielania procesu wypalania na dwa etapy. Na rysunku 116. przedstawiono załadunek próbek do pieca przy pomocy wózka widłowego.



Rys. 116. Załadunek próbek aluminiowych do pieca komorowego.

Natomiast podłoża miedziane z uwagi na nietypowe wymiary o długości 3 i 6 metrów po nałożeniu w pomieszczeniu lakierni warstwy kompozytu umieszczane były na podajniku taśmowym, a spiekaniu poddawane były końce tych elementów pokryte srebrem. Pozwoliło to wyeliminować potrzebę grzania całego gabarytu podłoża oraz zabezpieczyło przed uplastycznianiem się miedzi. Część ciągu technologicznego dotyczącego spiekania warstw przy użyciu pieca z podajnikiem został przedstawiony na rysunkach 117. i 118.



Rys. 117. Piec taśmowy z bocznym podajnikiem

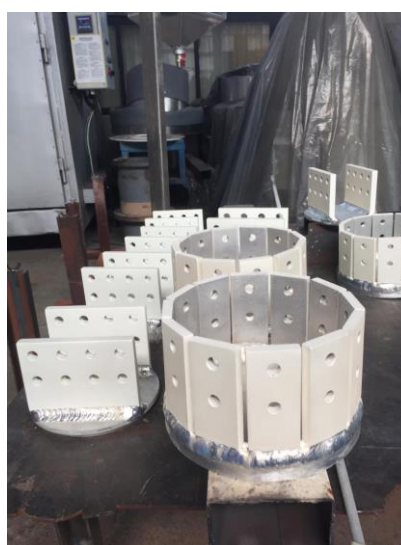


Rys. 118. Piec taśmowy podczas wypalania próbek.

Wypalone warstwy w ramach przemysłowej kontroli jakości poddawane były badaniu adhezji przy pomocy taśmy dedykowanej do normy ISO 2409. Aby znormalizować proces oceny warstw srebrowych stworzono Kryterium kontroli jakości warstw, które przedstawiono w Załączniku nr 6. Przykładowe gabaryty, na których wykonano warstwy srebrowe przedstawiono na rysunkach 116. i 117.



Rys. 116. Profile miedziane z pokrytymi srebrem końcami.



Rys. 117. Aluminiowe elementy zestykowe zakończeń torów prądowych.

Opis przygotowania kompozytu do natrysku, techniki nanoszenia kompozytu oraz proces wypalania został ujęty w Załączniku nr 7 do niniejszej pracy jako Tymczasowe warunki techniczne procesu wytwarzania warstw srebrowych.

Sama technologia srebrzenia w warunkach przemysłowych jest złożonym tematem zarówno w odniesieniu do przyszłych badań przemysłowych jak i działań informacyjno-marketingowych. Pozostawia szerokie pole do działania w kwestiach przystosowania samego procesu do implementacji w innych jednostkach przemysłowych. W ramach samego wdrożenia opracowano również karty katalogowe produktów jak i usług, które zostały przedstawione w Załączniku nr 8. Jako Załącznik nr 9 dołączono pisemne oświadczenie Pana Wojciecha Nikła Prezesa firmy Helioenergia Sp. z o.o. w którym jest mowa o przeprowadzonym wdrożeniu technologii wytwarzania kompozytu nanosrebrowego i zaimplementowaniu jej w praktyki produkcyjne firmy.

10. Podsumowanie i wnioski z prac badawczych.

Analiza literaturowa oraz autorskie wyniki badań przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej umożliwiły opracowanie oraz wdrożenie przemysłowe technologii kompozytu na bazie nanoproszku srebra do wytwarzania warstwy metalicznej na elementach zestykowych aluminiowych i miedzianych torów prądowych.

Biorąc pod uwagę doniesienia literaturowe oraz analizy rynkowe dotyczące potrzeby wygenerowania alternatywy dla procesu elektrochemicznego osadzania warstw ochronnych, zwłaszcza na elementach zestykowych aluminiowych i miedzianych torów prądowych, dostrzec można brak kompleksowego rozwiązania tego problemu. W związku z czym głównym celem niniejszej rozprawy było opracowanie wielkoskalowej metody srebrzenia elementów miedzianych i aluminiowych jako odpowiedź na zapotrzebowanie rynkowe oraz stworzenie alternatywy technologicznej dla procesów elektrochemicznego wytwarzania warstw srebrnych na elementach złączeniowych miedzianych i aluminiowych torów prądowych, które obciążają środowisko, generując szkodliwe odpady. Do dnia dzisiejszego ciężko jest znaleźć proces technologiczny wytwarzania warstwy srebra na aluminium oraz miedzi, który wykazuje potencjał przemysłowy i można go zaimplementować w standardowej praktyce produkcyjnej producentów szynoprzewodów elektrycznych.

Aby zrealizować założony cel należało w pierwszym etapie badawczym opracować wielkoskalową technologię pozyskiwania prekursora nanoproszku srebra oraz samego nanoproszku srebra. W tym celu przeprowadzono szereg badań mających na celu określenie wpływu różnych zmiennych na jakość uzyskiwanego prekursora srebra oraz jego podatność na proces skalowania do etapu produkcyjnego. W ramach badań nad prekursorem określono stopień czystości użytego medium reakcji syntezy, która miała znaczący wpływ na samą zawartość procentową srebra w końcowym produkcie syntezy. Dodatkowo poddano wytworzone prekursory srebra badaniom termogravimetrycznym oraz mikroskopowym, aby określić wpływ temperatury procesu rozkładu na morfologię i rozkład uziarnienia nanoproszku srebra. Badania te również pozwoliły na określenie charakteru fizycznego tych reakcji. Na etapie wdrożenia technologii zbadano wpływ zwiększania ilości reagentów reakcji syntezy na ogólną zawartość srebra w prekursorze, co pozwoliło określić pozytywnie skalowalność procesu produkcji prekursora srebra. Wykonano również próby zbadania wpływu zmniejszenia objętości samego medium reakcji wobec pozostałej reszty reagentów, jednak badania

te wyraźnie wskazują na tendencję spadkową zawartości srebra w finalnym produkcie syntezy, przez co wnioskuje się, iż technologia wytwarzania prekursora jest technologią skalowalną, jednak każdorazowe zwiększanie produkcji wiąże się ze zwiększeniem objętości medium reakcji.

Wytwarzanie nanoproszku srebra wymagało określenia parametrów technicznych procesu termicznej redukcji celem pozyskania jak najlepszej jakości surowca do dalszych prac nad samym już kompozytem. Dokonano oznaczenia wpływu temperatury i czasu procesu redukcji na mikroskopową strukturę ziaren nanoproszku srebra. Oprócz analizy wpływu powyższych parametrów na rozkład uziarnienia nanoproszku srebra dokonano również licznych oznaczeń struktury krystalicznej nanoziaren srebra. Przy pomocy rentgenografii strukturalnej XRD oraz analizy spektrograficznej magnetycznego rezonansu jądrowego NMR potwierdzono zakładaną jakość nanoproszku srebra w kontekście prawidłowego przebiegu reakcji redukcji prekursora, rozkładu uziarnienia, czystości uzyskanego produktu w postaci nanoproszku srebra oraz określeniu i identyfikacji pozostałości organicznej stanowiącej około 35% masy nanoproszku srebra. Wszystkie te badania umożliwiły późniejszy proces zwiększania skali metod wytwarzania. Dzięki czemu opracowano projekt reaktora termicznego dla skali przemysłowej, który pozwolił nie tylko na zwiększenie ilości pozyskiwanego materiału, ale również wyeliminował czynniki mające wpływ na obniżenie jakości nanoproszku tj. dużego rozrzutu uziarnienia, nieprawidłowe ustrukturyzowanie mikrostrukturalne materiału w pracach laboratoryjnych.

W niniejszej rozprawie przedstawiono również wpływ procesów homogenizacji mechanicznej oraz ultradźwiękowej na zawieszalność i rozkład uziarnienia wytwarzanego nanoproszku srebra. Poznanie prawidłowych metod homogenizacji stanowiło nadrzędny element późniejszych badań nad składem kompozytu srebrowego. Na tym etapie badań wykonano oznaczenia zawieszalności przy użyciu technik ucierania mechanicznego oraz przy użyciu homogenizatora ultradźwiękowego. Wyniki stabilności badanych nanoproszków srebra pochodzących z rozkładu różnych soli srebra pozwoliła na wytypowanie najbardziej stabilnego oraz podatnego na techniki zawieszania nanoproszku srebra, co miało swoje przełożenie na późniejszy proces skalowania oraz wdrażania w skali produkcyjnej. Podczas badań nad składem kompozytu srebrowego przeanalizowano oraz wyznaczono potencjalny wpływ pozostałości nośnika organicznego stanowiącego ważny element składowy kompozytu. Analizie poddano uprzednio wybrane na podstawie badań wstępnych związki polimerowe w obecności rozpuszczalników organicznych mogących stworzyć jednorodny układ emulsyjny

z zawieszonym nanoproszkiem srebra. Wyznaczenie charakterystyki rozkładu nośnika przy pomocy badań termograwimetrycznych pozwoliła na wytypowanie najbardziej kompatybilnego wariantu spełniającego wszystkie stawiane założenia wobec fazy nośnej. Zwilżenie ziarna srebrowego, zapewnienie odpowiedniego wyrównania warstwy przed procesem wypalania, utrzymanie stabilności wytwarzanego kompozytu (brak rozwarstwienia mieszanych materiałów), oraz podatność aplikacyjna na powierzchnie podłoża miedzianych i aluminiowych. Biorąc pod uwagę wszystkie te parametry wytypowano 8% roztwów PMMA (350k) w OKB jako fazę nośnika organicznego.

Opracowanie końcowego składu kompozytu srebrowego do wytwarzania warstw srebrowych wymagało zbadania wpływu temperatury i czasu procesu wypalania na adhezję warstwy do podłoża. Aby określić ten wpływ zaimplementowano badanie adhezji normą ISO 2409. Odpowiednie odniesienie klasy adhezji na podstawie tzw. siatki nacięć oraz testu przyczepności „scotch tape” pozwoliło skorelować czas i temperaturę procesu spiekania. Badania prowadzono równolegle dla dwóch technik aplikacyjnych jakim był sitodruk oraz natrysk pneumatyczny. Określając zależność wpływu czasu i temperatury procesu na adhezję warstwy wykazano, iż warstwa przy aplikacji sitodrukiem charakteryzuje się poprawną adhezją do podłoża po 60 minutach w temperaturze 250°C lub po 45 minutach w temperaturze 300°C. Analizując wyniki wpływu powyższych parametrów na adhezję warstwy nałożonej techniką natrysku pneumatycznego widzimy, iż warstwa osiąga założony parametr adhezji w procesie dwuetapowym. Zakłada on wygrzanie próbki w piecu komorowym w 200°C przez 30 minut, gdzie czas dojścia do tej temperatury wynosił 60 minut, oraz późniejsze wygrzanie w 500°C przez 30 minut z czasem dojścia do zadanej temperatury 60 minut. Analizowano również wpływ niższej temperatury np. 400°C na klasę adhezji warstwy, jednak wyniki tego oznaczenia wskazywały wyraźnie na obniżenie klasy adhezji. Dodatkowo przeprowadzono również badania wpływu technik oczyszczania podłoża na zwilżalność powierzchni poprzez osadzenie kropli kompozytu. Określono tym samym najlepszą badaną metodę przygotowania powierzchni przed aplikacją. Najmniejszą różnicą pomiędzy prawym i lewym kątem osadzonej kropli zmierzonym przy użyciu goniometru charakteryzowała się powierzchnia przygotowana przy pomocy szlifierki oscylacyjnej z papierem ściernym o gradacji P120.

Najważniejszym punktem niniejszej rozprawy doktorskiej były przeprowadzone badania charakterystyki prądowej warstw srebrowych, oraz zbadanie zastosowania samej warstwy srebrowej na wzrost temperatury układu zestyku pod obciążeniem. Podczas pomiarów rezystancji jednostkowej dla układów zestykowych aluminiowych i miedzianych torów

prądowych zaobserwowano spadek rezystancji układu tj. obniżenie jej wartości i zrównanie z rezystancją materiału podłoża. Przeprowadzone próby starzeniowe dla warstw srebrowych podczas ponownych pomiarów rezystancji zestykowej dla miedzi i aluminium uwidocznily znacznie większą różnicę pomiędzy układem starzonym z warstwą srebrową a układem starzonym bez warstwy srebrowej. Wnioskować można, iż główne założenie procesu wytwarzania warstw funkcjonalno-ochronnych na elementach zestykowych było zasadne. Warstwy po procesie starzenia mimo wzrostu parametru rezystancji jednostkowej wykazywały w dalszym stopniu zdecydowanie niższą jej wartość w stosunku do surowego materiału podłoża poddanego procesowi starzenia. Proces przyspieszonego starzenia materiału miał na celu zasymulowanie eksploatacji ciągłej całego układu pod obciążeniem prądowym. Jak opisano we wstępie niniejszej rozprawy układy zestyku szyno-torów prądowych pracują nieprzerwanie przez kilkanaście lat, stąd też potrzeba wytworzenia warstwy ochronnej zdolnej wytrzymać tak długi okres eksploatacyjny całego toru prądowego. Wpływ siły docisku tłoka na wartość rezystancji jednostkowej również wykazał istotne znaczenie. Biorąc pod uwagę zjawiska fizykochemiczne zachodzące na wierzchniej stronie warstwy i materiału podłoża takie jak utlenianie, zasiarczenie, zawilgocenie oraz analizując wyniki badania w postaci wykresów zależności siły docisku oraz natężenia prądu względem rezystancji jednostkowej przedstawionych w niniejszej pracy można dostrzec ich korelację głównie przy pomiarach na podłożach miedzianych. Wynika to z faktu silniejszego stopnia powinowactwa czystej miedzi do wytwarzania tlenków oraz o samym charakterze rezystywnych tych tlenków. Rezystancja warstwy srebrowej po procesie starzenia jest mniejsza niż rezystancja czystego materiału po starzeniu, co dowodzi spełnienia założeń stawianym warstwom ochronnym. Dodatkowe badania samego wpływu zastosowania warstwy względem narastania temperatury zestyku pod obciążeniem wskazują na poprawę zachowania samych złączy, tj. mierzona temperatura w układzie posrebrzonym jest niższa niż temperatura złącza bez warstwy srebrowej.

Ze względu na wysoki potencjał wdrożeniowy opracowana technologia kompozytu srebrowego do wytwarzania warstw ochronnych dedykowanych głównie dla przemysłu elektroenergetycznego poddana została procesowi skalowania. Implementacja technologii wytwarzania prekursora, wytwarzania nanoproszku srebra oraz metody aplikacji i spiekania warstw do przemysłowych praktyk produkcyjnych w firmie Helioenergia Sp. z o.o. zakończyła się powodzeniem. Wybudowano pilotażową linię do srebrzenia elementów zestykowych aluminiowych i miedzianych szyno-torów prądowych, która uwzględniała zaprojektowanie oraz wybudowanie instalacji do przemysłowej produkcji prekursora i nanoproszku srebra.

Zaprojektowano i wybudowano również zespół pieców z podajnikiem taśmowym do wypalania warstw srebrowych na elementach podłużnych przekraczających długość trzech metrów. Opracowane zostały również wewnętrzne normy kontroli jakości warstw, karty charakterystyk gotowych produktów, oraz obszerna instrukcja techniczna uwzględniająca tymczasowe warunki techniczne procesu wytwarzania warstw srebrowych.

Dalsze prace badawcze autora niniejszej rozprawy skupiać się będą na właściwościach mechanicznych otrzymanych warstw. Oprócz adhezji do podłoża planowane jest określenie wytrzymałości mechanicznej warstw na siły ścinające oraz odporność na tarcie mechaniczne. Podyktowane jest to głównie dalszym rozwojem technologii srebrzenia wykorzystywanej w przemyśle elektroenergetycznym. Oprócz sztywnych elementów stykowych autor planuje rozszerzenie aplikacji na elementy tzw. ślizgowe rozłączników wysokoprądowych, które wymagać będą w pierwszym etapie badań określenia przydatności obecnie wytwarzanych warstw technologią srebrzenia temperaturowego. W późniejszym etapie planowana jest zmiana składu kompozytu srebrowego pod kątem domieszek metalicznych oraz węglowych celem zwiększenia wytrzymałości mechanicznej warstw w połączeniach elastycznych tzw. pracujących.

Wyniki przeprowadzonych badań opublikowane zostały w 11 artykułach w czasopismach recenzowanych z listy JCR. Wysokość h-index autora rozprawy wynosi 4. Były one również prezentowane na trzech konferencjach naukowych w tym dwóch o charakterze międzynarodowym.

11. Literatura

- [1] Szczegielniak T., Piątek Z., Kusiak D., „Analiza strat mocy w trójfazowych torach wielkopiędowych”, *Electrical Engineering, Poznan University of Technology Academic Journals*, No 81, 2015
- [2] Popa I.C., Dolan A.I., “Thermal Modeling and Experimental Validation of an Encapsulated Busbars System”, 2014 18th International Symposium on Electrical Apparatus and Technologies (SIELA), doi:10.1109/siela.2014.6871884
- [3] Braunovic M., *Electrical contacts: Fundamentals, Applications and Technology*. CRC Press: Boca Raton, FL, 2007, pp. 72.
- [4] London Metal Exchange. Reports by metal, Copper. Retrieved from <https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/Copper>. Dostęp dnia 19.04.2021
- [5] London Metal Exchange. Reports by metal, Aluminum. Retrieved from <https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/Aluminium>. Dostęp dnia 19.04.2021
- [6] Song J., Wang L., Zibart A., Koch C., „Corrosion Protection of Electrically Conductive Surfaces”, *Metals*, 2012, 2, 450-477; doi:10.3390/met2040450
- [7] M. Blicharski, *Inżynieria Powierzchni*, Wydawnictwo WNT, Warszawa 2009, 2012, 53-55.
- [8] K. Kielbasiński, J. Krzemiński, A. Młóżniak, E. Zwierkowska, O. Jeremiasz, M. Jakubowska, J. Szałapak, **R. Pawłowski**, New technology of silvering aluminium busbar joints with the use of printable paste containing nano-size Ag particles, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, pages1832–1837 (2015), DOI: 10.1007/S10854-014-2618-3
- [9] Winston Revie R., *Uhlig’s corrosion handbook*, third ed. ECS-The Electrochemical Society, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2011, p. 151-155, 247-280.
- [10] Slade PG. *Electrical Contacts: Principles and Applications*, 2nd ed. CRC Press: Boca Raton, FL, 2017, p. 103.
- [11] Xiao Min Z., Xiao-Li Y., Bin W., „Electrical properties of electrically conductive adhesives from epoxy and silver-coated copper powders after sintering and thermal aging”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2021, Volume 105, 102785.

- [12] Siah C.H., Aziz N., Samad Z., Noordin N., Idris M.N., Miskam M.A., „Fundamentals studies of electro-silver plating process”, Proceedings of the 18th Symposium of Malaysian Chemical Engineers 2005, pp. 1-424-429
- [13] Blair A., „Silver plating”, Metal Finishing, 2000, Volume 98, Issue 1, Pages 298-303
- [14] Niranatlumpong P., Koiprasert H., „Improved corrosion resistance of thermally sprayed coating via surface grinding and electroplating techniques”, Surface and Coatings Technology, 2006, Volume 201, Issues 3–4, Pages 737-743,
- [15] Winnicki M., Małachowska A., Baszczuk A., Rutkowska-Gorczyca M., Kukła D., Lachowicz M., Ambroziak A., „Corrosion protection and electrical conductivity of copper coatings deposited by low-pressure cold spraying”, Surface and Coatings Technology, 2017, Volume 318, Pages 90-98,
- [16] Biestek T., Poradnik Galwanotechnika. WNT: Warsaw, Poland, 2002, pp. 312–313.
- [17] Zhou Y. & Huo Y., „The comparison of electrochemical migration mechanism between electroless silver plating and silver electroplating”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 27(1), 931–941.
- [18] Dz.U. 2009 nr 126 poz. 1043
- [19] Reis M., Teresa A. and Ismael M., Rosinda C., „Electroplating wastes”, Physical Sciences Reviews, 2018, vol. 3, no. 6, pp. 20180024.
- [20] Rudy S. F., „Surface preparation of various metals and alloys before plating and other finishing applications”, Metal Finishing, 2007, 105(10), 147–162.
- [21] Mandich N.V., „Surface preparation of metals prior to plating: Part 1”, Metal Finishing, 2003, Volume 101, Issue 9, Pages 8-22.
- [22] J. Socha, Galwanotechnika metali szlachetnych, Wydawnictwo Libra, Warszawa 1991, 41-42.
- [23] Farr J. P. G., „Electroplating, electrode kinetics and electrocrystallisation”, Transactions of the IMF, 2010, 8(5), 262–265.
- [24] Torpy M. F., „Electroplating and Cyanide Wastes”, Journal (Water Pollution Control Federation), 1977, Vol. 49, No. 6, pp. 1182-1188

- [25] Huang C.H., Chen L., Yang C. L., „Effect of anions on electrochemical coagulation for cadmium removal”, *Separation and Purification Technology*, 2009, 65, 2, 137-146.
- [26] Rajoria S., Vashishtha M., Sangal V. K., „Review on the treatment of electroplating industry wastewater by electrochemical methods”, *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol 46, p 17.
- [27] M. Trzaska, Z. Trzaska, *Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna w inżynierii materiałowej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2010, ISBN 978-83-7207-873-5
- [28] Reeks W., Davies H., Marchisio S., „A review: Interlayer joining of nickel base alloys”, *Journal of Advanced Joining Processes*, 2020, Volume 2, 100030,
- [29] Pajor-Świerzy A., Socha R., **Pawłowski R.**, Warszynski P. & Szczepanowicz K. P., „Application of metallic inks based on nickel-silver core-shell nanoparticles for fabrication of conductive films”, 2019, *Nanotechnology* 30 225301
- [30] Kobya M., Demirbas E., Ozyonar F., Sirtbas G., & Gengec E., „Treatments of alkaline non-cyanide, alkaline cyanide and acidic zinc electroplating wastewaters by electrocoagulation”, *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, 105, 373–385.
- [31] Lal Pal S., Jana U., Manna P. K., Mohanta G. P., Manavalan R., „Nanoparticle: An overview of preparation and characterization”, *Journal of Applied Pharmaceutical Science* 01 (06); 2011: 228-234.
- [32] Hasany S. F., Ahmed I., Rajan J., Rehman A., "Systematic Review of the Preparation Techniques of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles", *Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, Vol. 2 No. 6, pp. 148-158. doi: 10.5923/j.nn.20120206.01.
- [33] Mościcki A., Felba J., Sobierajski T., Kudzia J., Arp A., Meyer W., „Electrically Conductive Formulations Filled Nano Size Silver Filler for Ink-Jet Technology”, 5th International IEEE Conference on Polymers and Adhesive in Microelectronics and Photonics, Wroclaw, 23-26 October 2005, pp. 40-44
- [34] Nowack, B., Krug, H. F., & Height, M., 120 Years of Nanosilver History: Implications for Policy Makers. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(4), 1177–1183. doi:10.1021/es103316q

- [35] Hicks A. L., Gilbertson L. M., Yamani J. S., Theis T. L. & Zimmerman J. B., „Life Cycle Payback Estimates of Nanosilver Enabled Textiles under Different Silver Loading, Release, And Laundering Scenarios Informed by Literature Review”, *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(13), 7529–7542. doi:10.1021/acs.est.5b01176
- [36] Lixin M., Zhenxin G., Li Y., Qingqing Z., Yi F., Zhiqing X., Zheng C., Kun H., Lu H., Luhai L., „Silver Nanoparticles Based Ink with Moderate Sintering in Flexible and Printed Electronics”, *Int J Mol Sci*. 2019 May; 20(9): 2124. Published online 2019 Apr 29. doi: 10.3390/ijms20092124
- [37] Kielbasiński K., Szalapak J., Krzeminski J., Młodziak A., Zwierkowska E., Teodorczyk M., Jeremiasz O., Jakubowska M., „Aluminium silvering of high current connectors using printing techniques and nanopowders”, *Electronics System-Integration Technology Conference*, Helsinki, Finland, September 2014, pp. 640–643.
- [38] Fuhrmann T, Schlegel S, Großmann S, Hoidis M., „Comparison between nickel and silver as coating materials of conductors made of copper or aluminium used in electric power engineering”, 27th International Conference on Electrical Contacts, Dresden, Germany, June 2014, pp. 478–483.
- [39] Fuhrmann T, Schlegel S, Großmann S, Hoidis M., „Investigations on stationary electrical joints with a bare and a silver or nickel coated contact partner regarding the permissible temperature limit according to ANSI IEEE and IEO”, *IEEE 60th Holm Conference on Electrical Contacts (Holm)*, New Orleans, LA, 2014, pp. 1–8.
- [40] Krzemiński J., „Opracowanie technologii wysokoprzewodzących nanosrebrowych tuszów do wytwarzania elementów elektronicznych metodą druku aerozolowego”, rozprawa doktorska, 2019.
- [41] Szalapak J., „Opracowanie technologii niskotemperaturowych połączeń elektronicznych z wykorzystaniem nanocząstek srebra na podłożach sztywnych i elastycznych”, rozprawa doktorska, 2019.
- [42] Wałpuski B., Podsiadły B., Krzemiński J., Słoma, M., “Conductive Paths and Connections on Polymer Substrates for Structural Electronics”, *Periodica Polytechnica Electrical Engineering and Computer Science*, 2019, 63(2), pp. 94-98 <https://doi.org/10.3311/PPEe.13518>
- [43] Mosses, R., Brackenridge, S. "A novel process for the manufacturing of advanced interconnects", *Circuit World*, 2003, 29(3), pp. 18–21.

- [44] Iravani S, Korbekandi H, Mirmohammadi SV, Zolfaghari B., „Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods”, *Res Pharm Sci.* 2014 Nov-Dec;9(6):385-406. PMID: 26339255; PMCID: PMC4326978.
- [45] Jung, J. H., Cheol Oh, H., Soo Noh, H., Ji, J. H., & Soo Kim, S., „Metal nanoparticle generation using a small ceramic heater with a local heating area”, *Journal of Aerosol Science*, 2006, 37(12), 1662–1670. doi:10.1016/j.jaerosci.2006.09.002
- [46] Kim S., Yoo B., Chun K., Kang W., Choo J., Gong M., et al. „Catalytic effect of laser ablated Ni nanoparticles in the oxidative addition reaction for a coupling reagent of benzylchloride and bromoacetonitrile”. *J Mol Catal A: Chem.* 2005;226:231–234.
- [47] Tanase C., Berta L., Mare A. et al., „Biosynthesis of silver nanoparticles using aqueous bark extract of *Picea abies* L. and their antibacterial activity”, *Eur. J. Wood Prod.*, 2020, 78, 281–291 <https://doi.org/10.1007/s00107-020-01502-3>
- [48] Awwad A. M., Salem N. M., „Green Synthesis of Silver Nanoparticles by Mulberry Leaves Extract”, *Nanoscience and Nanotechnology* 2012, 2(4): 125-128 DOI: 10.5923/j.nn.20120204.06
- [49] Link S., Burda C., Nikoobakht B., El-Sayed M., „Laser-Induced shape changes of colloidal gold nanorods using femtosecond and nanosecond laser pulses”, *J Phys Chem B.* 2000;104:6152–6163.
- [50] Dębek P., Feliczak-Guzik A., Nowak I., „Nanostructures: General information. The use of nanoobjects in medicine and cosmetology”, *Postepy Hig Med Dosw (online)*, 2017; 71: 1055-1062, e-ISSN 1732-2693
- [51] Tarasenko N., Butsen A., Nevar E., Savastenko N., „Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water”, *Appl Surf Sci.* 2006; 252:4439–4444.
- [52] **Pawłowski R.** et al., „Obtaining of silver nanopowders by the thermal decomposition of fatty silver salts with various chain length”, *Materials Research Express*, 6, 065046
- [53] Cavicchioli M., Varanda L.C., Massabni A.C., Melnikov P., „Silver nanoparticles synthesized by thermal reduction of a silver (I) – aspartame complex in inter atmosphere”, *Materials Letters*, December 2005, Vol. 59, pp. 3585-3589
- [54] Liu X., Lu S., Zhang J., & Cao, W., „Thermal decomposition process of silver behenate. *Thermochimica Acta*”, 2006, 440(1), 1–6. doi:10.1016/j.tca.2005.08.030

- [55] Kim K. Y., Gong M. S. & Park C. K., „Preparation of Highly Stabilized Silver Nanopowders by the Thermal Reduction and Their Properties”, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2012, 33(12), 3987-3992.
- [56] **Pawłowski R.**, Jakubowska M., Sobik P., Krzemiński J. et al., „Large-scale technology in silver nanopowder production”, *Elektronika (LVI)*, no 10/2015, 27–30.
- [57] Wiley B., Sun Y., Mayers B., Xi Y., „Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver”, *Chem Eur J.*, 2005; 11:454–463.
- [58] Evanoff D.D., Chumanov G., „Size-controlled synthesis of nanoparticles. 2. measurement of extinction, scattering, and absorption cross sections”, *J Phys Chem B.* 2004; 108:13957–13962.
- [59] Merga G., Wilson R., Lynn G., Milosavljevic B., Meisel D., „Redox Catalysis on “naked” silver nanoparticles”, *J Phys Chem C.*, 2007;111:12220–12206.
- [60] Oliveira M., Ugarte D., Zanchet D., Zarbin A., „Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles”, *J Colloid Interface Sci.*, 2005; 292:429–435.
- [61] Chen D., Qiao X., Qiu X. et al., „Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications”, *J Mater Sci* 44, 2009, 1076–1081 <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3204-y>
- [62] Jiang X., Chen W., Chen C. et al. „Role of Temperature in the Growth of Silver Nanoparticles Through a Synergetic Reduction Approach”, *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6, 32 <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9780-1>
- [63] Zhang W., Qiao X., Chen J., „Synthesis of nanosilver colloidal particles in water/oil microemulsion”, *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects.* 2007; 299:22–28.
- [64] Chen w. et al 2018 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 307 012057
- [65] Waetjen A. M., Polsakiewicz D. A. et al. „Slurry deposition by airbrush for selective laser sintering of ceramic components”, *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, Volume 29, Issue 1, Pages 1-6, ISSN 0955-2219
- [66] Pitt K. Haskard M., *Thick Film Technology and Applications.* UK: Electrochemical Publications Ltd, 1997.

- [67] Jakubowska M., „Techniki drukarskie w elektronice: materiały i technologie”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2013
- [68] Logvinenko V., Yudanov L., Yudanov N. et al., „Thermal analysis of transition metal salts of carboxylic acids”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 74, 2003, 395–399 <https://doi.org/10.1023/B:JTAN.00000005173.70940.28>
- [69] Chepuri R., Rao K., Trivedi D.C., „Biphasic synthesis of fatty acids stabilized silver nanoparticles: Role of experimental conditions on particle size”, *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 99, 354-360.
- [70] Nagasawa H., Maruyama M., Komatu T., Soda S., Kobayashi T., „Physical Characteristics of Stabilized Silver Nanoparticles Formed Using a New Thermal Decomposition Method”, *Phys. Stat. Sol.*, 2002, 191, 67- 76.
- [71] **Pawłowski R.**, „Selection of parameters used in thermal reduction process of nanosilver powder precursor aimed at obtaining optimal structure of silver crystallites”, *Electronic Materials*, 2015, 43(2), 12-17.
- [72] Hosseinpour-Mashkani S. M.; Ramezani M., „Silver and silver oxide nanoparticles: Synthesis and characterization by thermal decomposition”, *Materials Letters*, 2014, 130, 259-262.
- [73] Rao C. R. K. & Trivedi D. C., „Synthesis and characterization of fatty acids passivated silver nanoparticles—their interaction with PPy”, *Synthetic Metals*, 2005, 155(2), 324–327.
- [74] Abe K., Hanada T., Yoshida Y., Tanigaki N., Takiguchi H., Nagasawa H., Yase K., „Two-dimensional array of silver nanoparticles”, *Thin Solid Films*, 1998, 327-329, 524–527. [doi:10.1016/s0040-6090\(98\)00702-0](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(98)00702-0)
- [75] Li Y, Wang S, Yang X and Zhang X, „Preparation and characterization of silver palmitate”, *International Journal of Nanoscience*, 2009, 8, 97–102
- [76] Li Y.L., Wang S., Zhang X., Chen Y.M., Ning J.N., Liu G.F., Zhang G.Q., „Preparation and Structural Phase Transitions of Silver Laurate”, 2011, *MSF* 675–677, 227–230. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.675-677.227>
- [77] Lee S.J., Han S.W. and Kim K., „Controlled Growth of Layered Silver Stéarate on 2D and 3D Surfaces”, *ETRI Journal*, 2003, 25: 517-522. <https://doi.org/10.4218/etrij.03.0103.0057>

- [78] Yuan Y., Li T., Zhang N. et al. , „Investigation on thermal properties of capric–palmitic–stearic acid/activated carbon composite phase change materials for high-temperature cooling application”, *J Therm Anal Calorim* 124, 2016, 881–888 <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5173-0>
- [79] Zhu Y., Chi Y., Liang S., Luo X., Chen K., Tian C., Wang J., Zhang L., „Novel metal coated nanoencapsulated phase change materials with high thermal conductivity for thermal energy storage”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 176, 212-221, ISSN 0927-0248, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.12.006>.
- [80] Menczel J. D., Prime R. B., *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, 2009, John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 978-0-471-76917-0, 241-308
- [81] Li Y.L., Wang S., Zhang X., Yang X.L., „Preparation and Structural Phase Transitions of Silver Palmitate”, *Advanced Materials Research*, 2009, AMR 79–82, 1647–1650. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.79-82.1647>
- [82] Schmitt J., Flemming H.C., „FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis”, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1998, V41, 1, 1-11, ISSN 0964-8305, [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(98\)80002-4](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(98)80002-4).
- [83] Czop M., Kościelna A., Żydek K., „Testing physicochemical properties and fitotoxicity of selected extractive waste in light of a Circular Economy”, *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polskiej Akademii Nauk*, 2019, Nr 109, 17-30
- [84] Kowalski B. J., Paszkowicz W., Góralich E. A., „Promieniowanie synchrotronowe w spektroskopii i badaniach strukturalnych. Wybrane zagadnienia”, *Polskie Towarzystwo Promieniowania Synchrotronowego*, 2011, Warszawa Kraków
- [85] Bojarski Z., Gigla M., Stróż K., Surowiec M., „*Krystalografia*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, Warszawa
- [86] Mackiewicz S., „Dyfraktometria rentgenowska w badaniach nieniszczących - nowe normy europejskie”, *Krajowa Konferencja Badań Radiograficznych - "Popów 2005"*, 26-28 września 2005 r.
- [87] Whittig L.D. and Allardice W.R., *X-Ray Diffraction Techniques*. In *Methods of Soil Analysis*, A. Klute (Ed.), 1986 <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.1.2ed.c12>

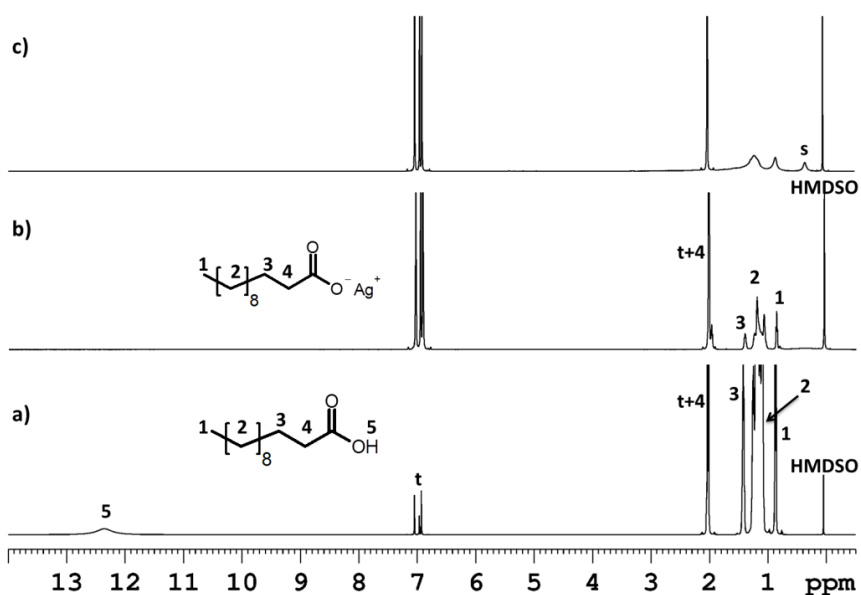
- [88] Grochowski J., Zastosowanie dyfraktometrii rentgenowskiej we współczesnej analizie strukturalnej”, *Wszechświat*, 1989, 90, 05, 114-118
- [89] Alexander L., Klug H. P., „Determination of Crystallite Size with the X-Ray Spectrometer”, *Journal of Applied Physics* 21, 2004, 137-142, <https://doi.org/10.1063/1.1699612>
- [90] Monshi A., Foroughi M. R., Monshi M. R., „Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD”, *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2012, 2, 154-160 doi:10.4236/wjnse.2012.23020
- [91] Raymond J. A., Fisher J., Loftus P., „Introduction to NMR Spectroscopy”, Wiley Analytical Science, 1998
- [92] Lide D.R. (red.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, wyd. 90, Boca Raton: CRC Press, 2009, ISBN 978-1-4200-9084-0
- [93] What is a Correlation Function (Correlogram)? <https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/knowledge-center/faqs/160718correlogram> dostęp dnia 17.08.2021
- [94] **Pawłowski R.**, Pawłowski B., Wita H., Pluta A., Sobik P., Sala A., Łanuszewska A., Patsula V., Drabczyk K. and Jakubowska M., "Silver nanoparticles in the thermal silver plating of aluminium busbar joints", *Nanotechnology Reviews*, 2018, vol. 7, no. 5, pp. 365-372.
- [95] Jakubowska M., Jarosz M., Kielbasinski K., Młodziak A., „New conductive thick-film paste based on silver nanopowder for high power and high temperature applications”, *Microelectronics Reliability*, 2011, Volume 51, Issue 7, Pages 1235-1240,
- [96] Kielbasiński, K., Krzemiński, J., Młodziak, A. et al., „New technology of silvering aluminium busbar joints with the use of printable paste containing nano-size Ag particles”, *J Mater Sci: Mater Electron* 26, 2015, pages 1832–1837, <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2618-3>
- [97] Kielbasiński K., Szałapak J., Młodziak A., Teodorczyk M., **Pawłowski R.**, Krzemiński J., Jakubowska M., „Sintered nanosilver joints on rigid and flexible substrates”, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*; 2018; 66; No 3; 325-331.
- [98] Yuan Y., Lee T.R., „Contact Angle and Wetting Properties, *Surface Science Techniques.*”, *Springer Series in Surface Sciences*, 2013, v51, https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1_1

- [99] Clegg Carl, Contact Angle Made Easy, ramé-hart, 2013, ISBN 978-1-300-66298-3
- [100] Jurków D., Golonka L. Czok M., "Technologia druku precyzyjnego," Elektronika, 2010, no. 4, pp. 48-50
- [101] Pohlner J., Wonish A., Kraft T., Geng J. Schwanke D., "Enhancement of fine line print resolution due to coating of screen fabrics," Journal of Microelectronics and Packaging, 2009, vol. 6, no. 1, pp. 13-19
- [102] Kiełbasiński K., Szałapak J., Jakubowska M. et al., „Influence of nanoparticles content in silver paste on mechanical and electrical properties of LTJT joints, Advanced Powder Technology, 2015, Volume 26, Issue 3, Pages 907-913, ISSN 0921-8831,
- [103] Kiefer F. et al., „Bifacial, fully screen-printed n-PERT solar cells with BF2 and B implanted emitters”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 157, p. 326-330.
- [104] Drabczyk K., „Modyfikacje elektrod na bazie srebra w aspekcie zastosowań w krzemowych krystalicznych ogniwach fotowoltaicznych”, Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk, Kraków-Kozy 2018, ISBN 9788360768471
- [105] Micheli P. R., „Ergonomic, efficient spray guns”, Metal Finishing, 2007, Volume 105, Issue 6, Pages 37-38, ISSN 0026-0576.
- [106] Jamaluddin M. B., „Characteristic studies on types of paint spray for automotive parts in small and medium industry”, Faculty of Mechanical and Manufacturing Engineering, Universiti Tun Hussein Onn Malaysia, 2015.
- [107] ASTM D3359 - 17 Norm, Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test
- [108] PN-EN ISO 2409:2021-03 - Farby i lakiery -- Badanie metodą siatki nacięć.
- [109] ASTM D4541 - 17 Norm, Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers
- [110] ASTM D1002 - 10(2019) Norm, Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal).
- [111] Shindo D., Oikawa T., „Energy Dispersive X-ray Spectroscopy”, Analytical Electron Microscopy for Materials Science. Springer, 2002, Tokyo. https://doi.org/10.1007/978-4-431-66988-3_4

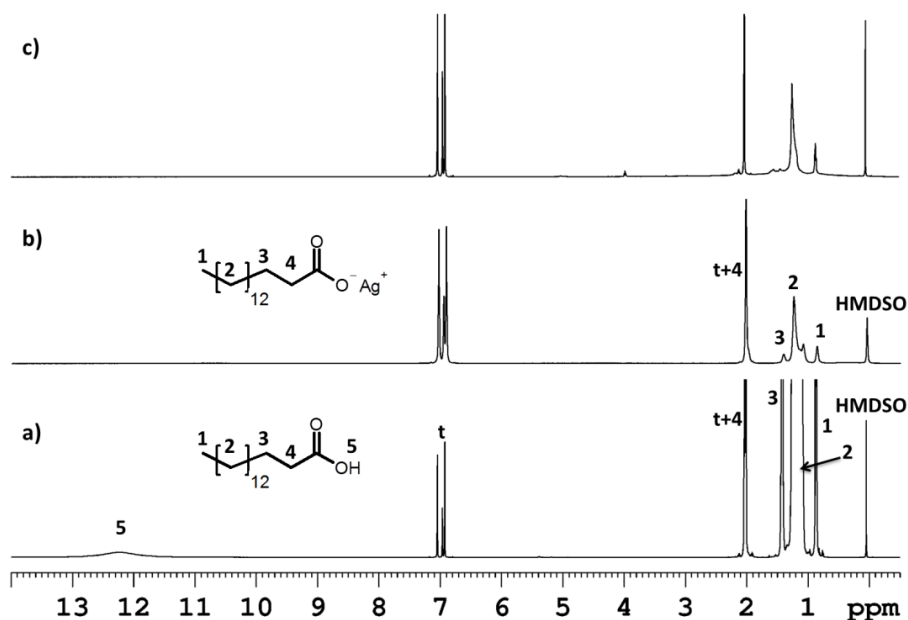
- [112] Hadzhiev I., Malamov D., Balabozov I. and Yatchev I. "Analysis of the influence of some factors on the contact resistance of bolted busbar connections.", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 618, 012025
- [113] Dreier S., „The Impact of Films on the Long-Term Behavior of Stationary Electrical Connections and Contacts in Electric Power Systems”, rozprawa doktorska, 2015.
- [114] Smoła G., „Mechanizm narastania zgorzeliny tlenkowej na materiałach żaroodpornych z układu Ni-Al modyfikowanych dodatkami Pt i Hf”, rozprawa doktorska, 2012.
- [115] Raveh, A., Tsameret Z. K. and Grossman E., "Surface characterization of thin layers of aluminium oxide.", 1997, Surface & Coatings Technology 88, 103-111.
- [116] Park S. W. and Cho H., „A practical study on electrical contact resistance and temperature rise at the connections of the copper busbars in switchgears", 2014 IEEE 60th Holm Conference on Electrical Contacts (Holm), 2014, pp. 1-7, doi: 10.1109/HOLM.2014.7031066.
- [117] Braunovic M. and Alexandrov N., "Intermetallic compounds at aluminum-to-copper electrical interfaces: effect of temperature and electric current," in IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part A, March 1994, vol. 17, no. 1, pp. 78-85, doi: 10.1109/95.296372

12. Załączniki

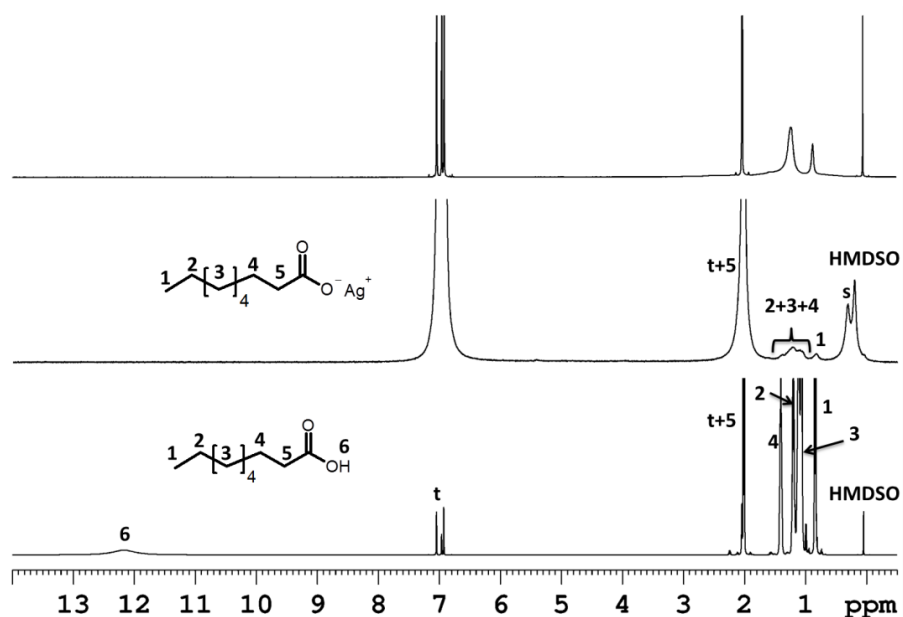
Załącznik nr 1: Widma NMR



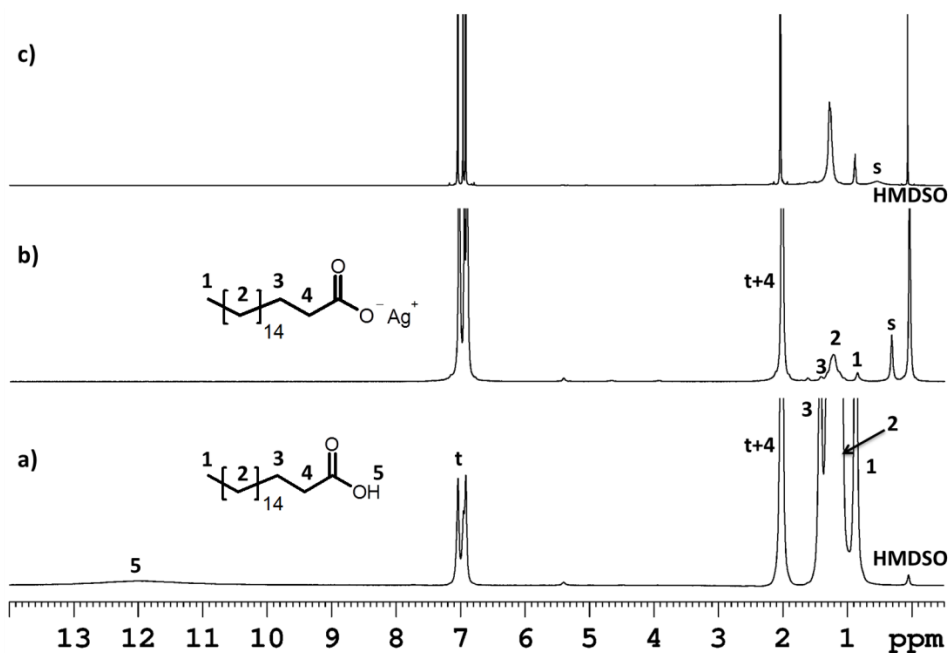
Widmo ¹H NMR kwasu laurynowego (a), soli srebra kwasu laurynowego (b) i nanoproszku srebra powstałego z redukcji laurynianu srebra (c) w toluenie-D₈ („t”). Sygnał „s” jest związany z wodą w rozpuszczalniku.



Widmo ¹H NMR kwasu palmitynowego (a), soli srebra kwasu palmitynowego (b) i nanoproszku srebra powstałego z redukcji palmitynianu srebra (c) w toluenie-D₈ („t”). Sygnał „s” jest związany z wodą w rozpuszczalniku.

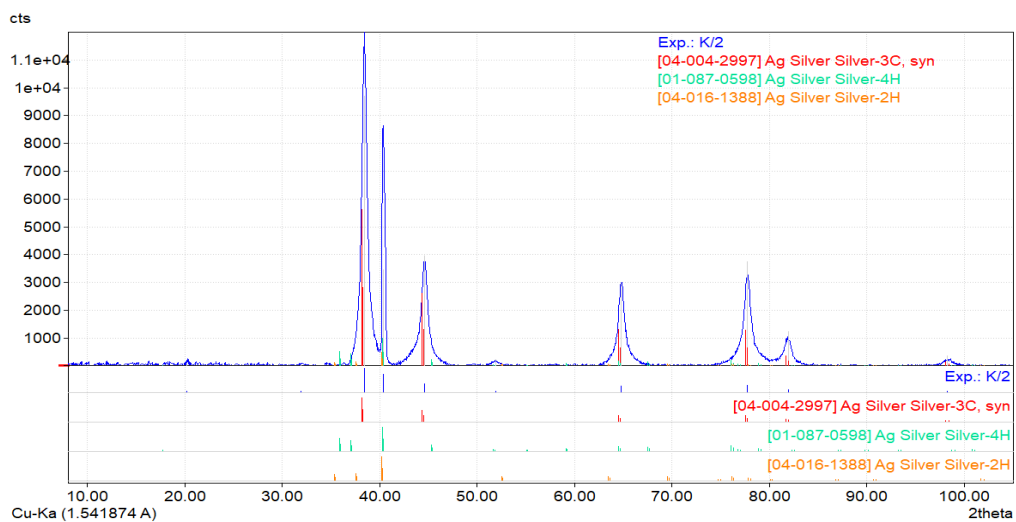


Widmo ¹H NMR kwasu pelargonowego (a), soli srebra kwasu pelargonowego (b) i nanoproszku srebra powstałego z redukcji pelargonianu srebra (c) w toluenie-D₈ („t”). Sygnał „s” jest związany z wodą w rozpuszczalniku.

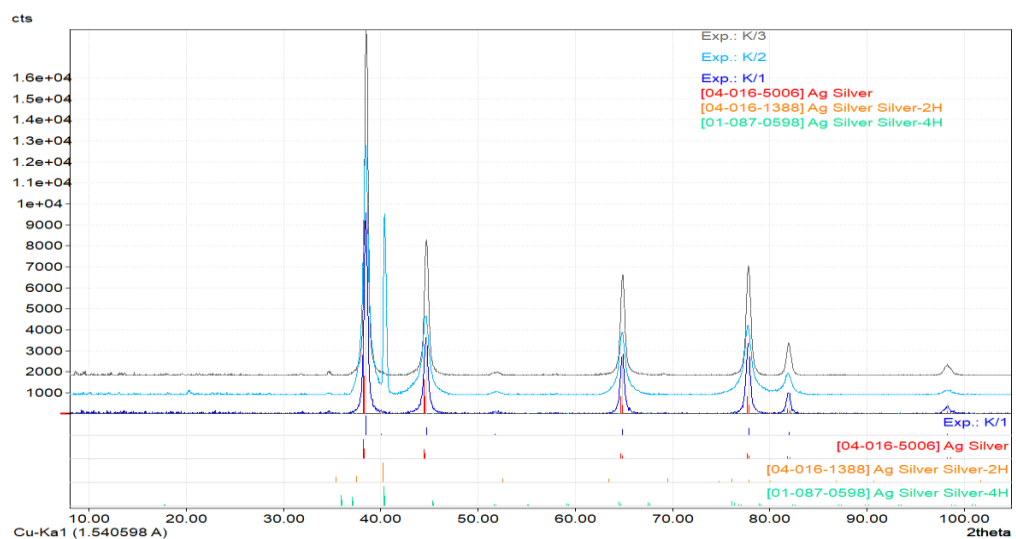


Widmo ¹H NMR kwasu stearynowego (a), soli srebra kwasu stearynowego (b) i nanoproszku srebra powstałego z redukcji stearynianu srebra (c) w toluenie-D₈ („t”). Sygnał „s” jest związany z wodą w rozpuszczalniku.

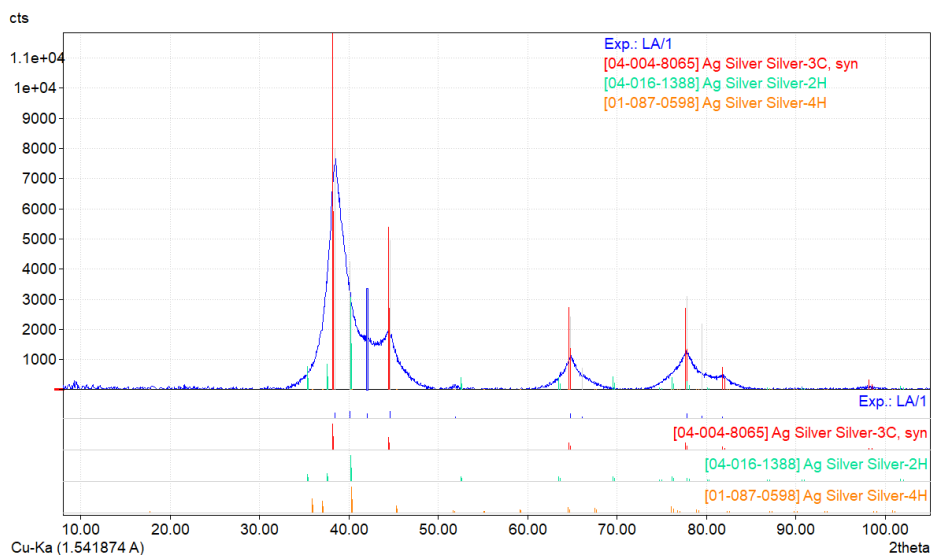
Załącznik nr 2: Dyfraktogramy pomiarów krystalograficznych.



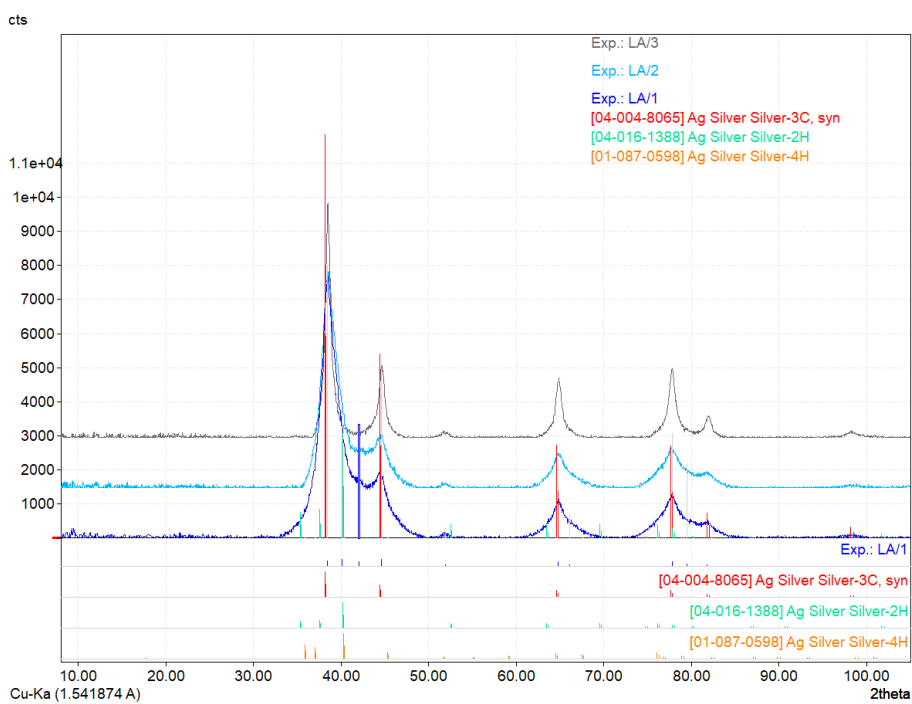
Dyfraktogram rentgenowski próbki II/2.



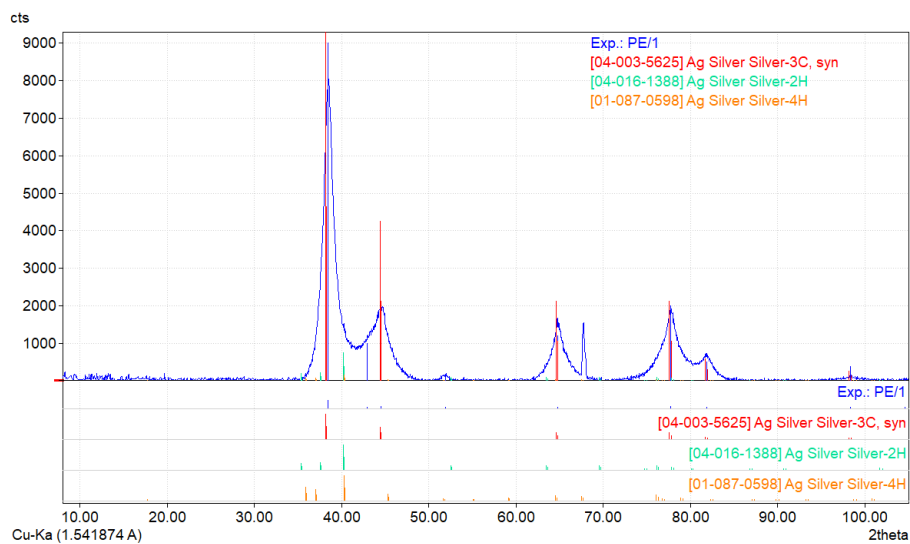
Dyfraktogramy rentgenowskie próbek z serii II.



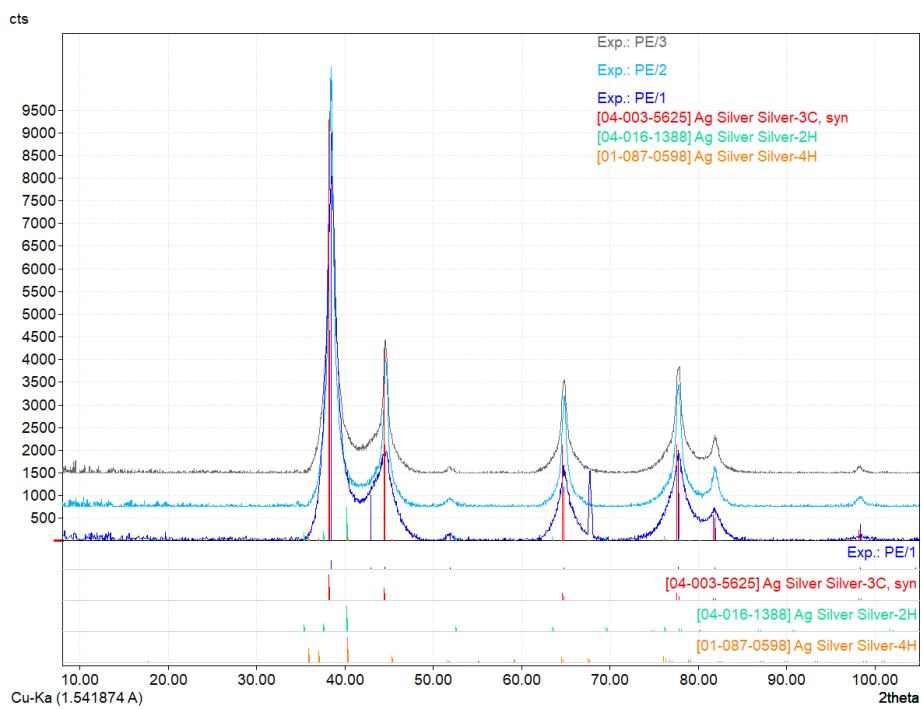
Dyfraktogram rentgenowski próbki III/1.



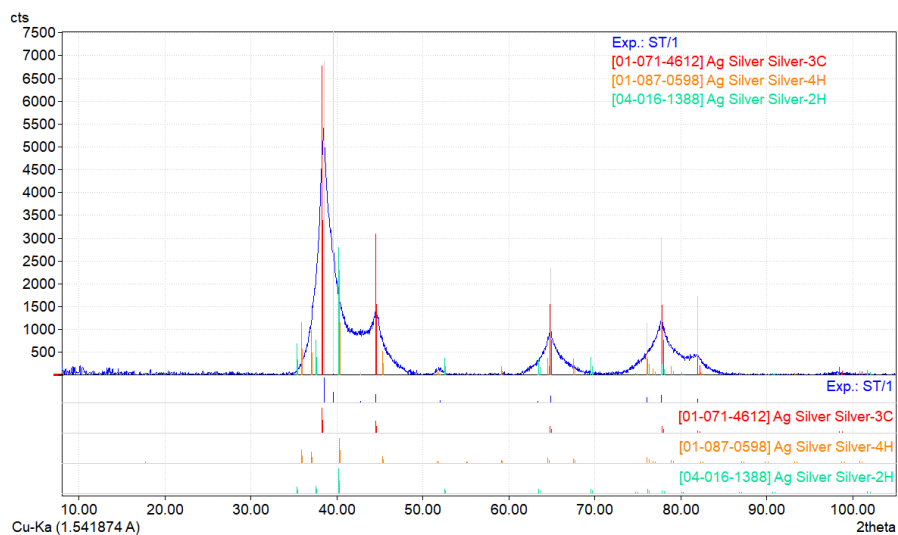
Dyfraktogramy rentgenowskie próbek z serii III.



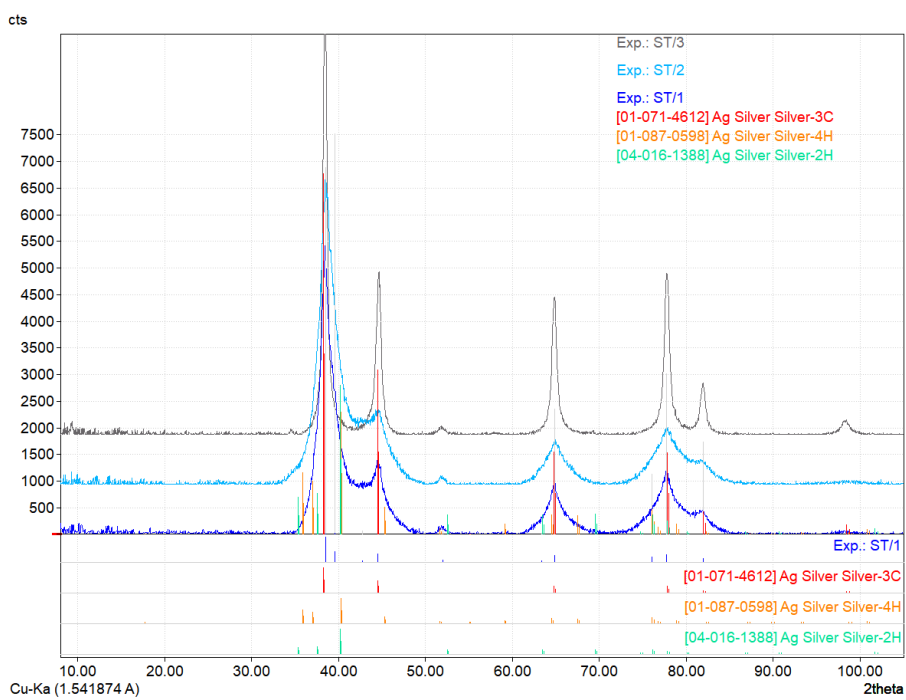
Dyfraktogram rentgenowski próbki IV/1.



Dyfraktogramy rentgenowskie próbek z serii IV.

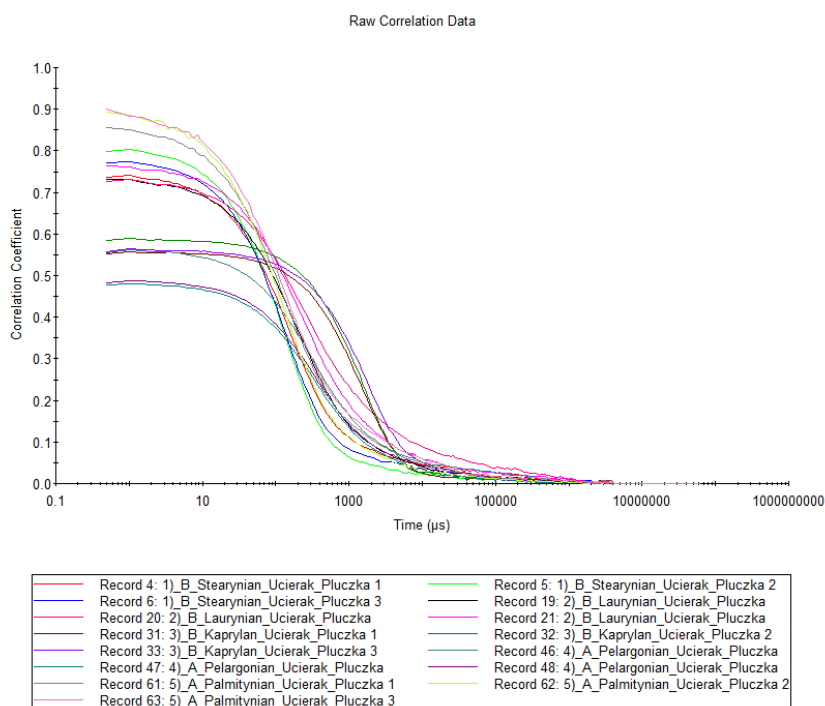


Dyfraktogram rentgenowski próbki V/1.

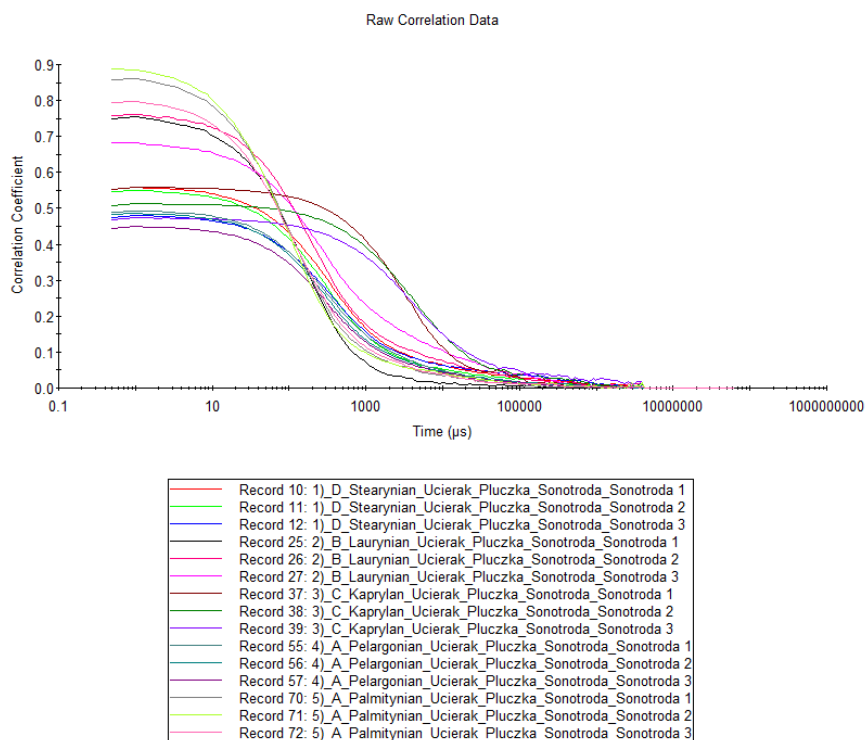


Dyfraktogramy rentgenowskie próbek z serii V.

Załącznik nr 3: Korelogramy stabilności i zawieszalności nanoproszków srebra.



Zestawienie korelogramów nanoproszków po homogenizacji przy użyciu myjki ultradźwiękowej.



Zestawienie korelogramów nanoproszków po homogenizacji ultradźwiękowej przy użyciu sonotrody.

Załącznik nr 5: Karty Techniczne SDS nanoproszku srebra oraz kompozytu srebrowego.



Helioenergia sp. z o.o.
ul. Rybnicka 68, 44-238
Czerwionka-Leszczyny
Poland

tel:+48 603 068 423
info@helioenergia.com

KARTA CHARAKTERYSTYKI PREPARATU NIEBEZPIECZNEGO

Zgodnie z Rozporządzeniem WE 1907/2006

Data sporządzenia: 06.07.2021

SEKCJA 1: Identyfikacja substancji/mieszanki i identyfikacja przedsiębiorstwa

1.1 Identyfikatory produktu

Nazwa wyrobu: nAg_CH_proszek
Marka: HelioEnergia
Nr REACH: Dla tej substancji numer rejestracji nie jest dostępny, ponieważ substancja lub jej zastosowania są zwolnione z rejestracji, roczna wielkość obrotu nie wymaga rejestracji, lub przewiduje się rejestrację w późniejszym terminie rejestracji.
Nr CAS: 7440-22-4

1.2 Istotne zidentyfikowane zastosowania substancji lub mieszanki oraz zastosowania odradzane

Zastosowania: Chemikalia przemysłowe.

1.3 Dane dotyczące dostawcy karty charakterystyki

Firma: Helioenergia Sp. Z o.o.
ul. Rybnicka 68,
44-238 Czerwionka-Leszczyny
Polska
Numer telefonu: +48 603 068 423
Adres e-mail: silvercon@helioenergia.com

1.4 Numer telefonu alarmowego

Numer telefonu: Straż pożarna tel. 998. Numer Ratownictwa Chemicznego 988
z telefonów stacjonarnych bądź 112.

SEKCJA 2. Identyfikacja zagrożeń

2.1 Klasyfikacja substancji lub mieszaniny

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Substancja lub mieszanina nie stwarza zagrożenia zgodnie z dyrektywami 67/548/EWG lub 1999/45/WE.

2.2 Elementy oznakowania

Oznakowanie zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Piktogram



Hasło ostrzegawcze

Niebezpieczeństwo

Zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia

H315	Działa drażniąco na skórę
H318	Powoduje poważne uszkodzenie oczu
H319	Działa drażniąco na oczy
H335	Może powodować podrażnienie dróg oddechowych
H360Df	Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki. Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność.
H400	Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.
H412	Działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Zwroty wskazujące środki ostrożności

P261	Unikać wdychania pyłu/dymu/gazu/mgły/par/rozpylonej cieczy.
P264	Dokładnie umyć ciało po użyciu
P273	Unikać uwolnienia do środowiska
P280	Stosować rękawice ochronne, ochronę oczu, ochronę twarzy.
P305/351/338	W przypadku dostania się do oczu: ostrożnie płukać wodą przez kilka minut, wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Kontynuować płukanie.
P310	Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ/lekarzem.

Zwrot(y) R: 36, 37, 38, 50, 61, 62.

Zwrot(y) S : 45, 53, 61.

2.3 Inne zagrożenia – Ta substancja/mieszanina nie zawiera składników uważanych albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne, albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji (vPvB) na poziomie 0,1% bądź powyżej.

SEKCJA 3: Skład/informacja o składnikach

3.2 Mieszaniny

Synonimy Nanosrebro

Wzór chemiczny Ag

Składniki stwarzające zagrożenie

Nr CAS	Nr WE	% [wag.]	Nazwa	Klasyfikacja zgodnie z dyrektywą 67/548/EWG	Klasyfikacja zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1278/2008 [CLP]
7440-22-4	231-131-3	<=100%	Nanoproszek srebra***	-	-

* Substancja PBT, ** Substancja vPvB, *** Substancja NDS

Zgodnie z odpowiednimi przepisami nie ma konieczności ujawniania składników.

Pełny tekst zwrotów H i R przytoczonych w tej Sekcji znajduje się w Sekcji 16.

SEKCJA 4: Środki pierwszej pomocy

4.1 Opis środków pierwszej pomocy

Porady ogólne

Zasięgnąć porady medycznej. Przedstawić lekarzowi dołączoną Kartę Charakterystyki Substancji Niebezpiecznej.

W przypadku wdychania

Jeżeli osoba poszkodowana oddycha, przenieść na świeże powietrze. Jeżeli osoba poszkodowana nie oddycha, zastosować sztuczne oddychanie.

W przypadku kontaktu ze skórą

Zmyć mydłem i dużą ilością wody.

W przypadku kontaktu z oczami

Przemywać dokładnie dużą ilością wody przynajmniej przez 15 minut i skonsultować się z lekarzem.

W przypadku połknięcia

NIE prowokować wymiotów. Nieprzytomnej osobie nigdy nie podawać nic doustnie. Wypłukać usta wodą.

4.2 Najważniejsze ostre i opóźnione objawy oraz skutki narażenia

Najważniejsze znane objawy i skutki są opisane w Sekcji 2.2 (elementy etykiety) i/lub w Sekcji 11

4.3 Wskazania dotyczące wszelkiej natychmiastowej pomocy lekarskiej i szczególnego postępowania z poszkodowanym

brak dostępnych danych

SEKCJA 5: Postępowanie w przypadku pożaru

5.1 Środki gaśnicze

Odpowiednie środki gaśnicze

Stosować zraszanie wodą, piany alkoholoodporne, suche chemikalia lub dwutlenek węgla.

5.2 Szczególne zagrożenia związane z substancją lub mieszaniną

Tlenki węgla, Srebro/tlenki srebra.

5.3 Informacje dla straży pożarnej

W razie konieczności w trakcie akcji gaśniczej założyć aparat oddechowy z zamkniętym obiegiem.

5.4 Dalsze informacje

Dla chłodzenia nieotwartych pojemników stosować rozpylony strumień wody.

SEKCJA 6: Postępowanie w przypadku niezamierzonego uwolnienia do środowiska

6.1 Indywidualne środki ostrożności, wyposażenie ochronne i procedury w sytuacjach awaryjnych

Użyć środków ochrony osobistej – ubrania i rękawice ochronne. Unikać wdychania par/mgły/gazu. Unikać kontaktu ze skórą i oczami. Zapewnić wystarczającą wentylację.

Środki ochrony osobistej: patrz w sekcji 8.

6.2 Środki ostrożności w zakresie ochrony środowiska

Zapobiegać dalszemu wyciekowi lub rozlaniu jeżeli to bezpieczne. Nie dopuścić do przedostania się do kanalizacji.

6.3 Metody i materiały zapobiegające rozprzestrzenianiu się skażenia i służące do usuwania skażenia

Zebrać w obojętny materiał sorpcyjny i umieścić w odpowiednim zbiorniku przeznaczonym na odpady. Przechować w zamkniętych pojemnikach do czasu usunięcia.

6.4 Odniesienia do innych sekcji

Usuwanie - patrz Sekcja 13.

SEKCJA 7: Postępowanie z substancjami i mieszaninami oraz ich magazynowanie

7.1 Środki ostrożności dotyczące bezpiecznego postępowania

Używać tylko w dobrze wentylowanych pomieszczeniach. Zapewnić urządzenia wentylacyjne i wyciągowe w miejscu gromadzenia się oparów.

Unikać zanieczyszczenia skóry i oczu. Unikać wdychania par lub mgieł.

Nie przechowywać w pobliżu źródeł zapłonu - nie palić tytoniu.

Stosować środki ochrony osobistej.

Środki ostrożności - patrz Sekcja 2.2.

7.2 Warunki bezpiecznego magazynowania, łącznie z informacjami dotyczącymi wszelkich wzajemnych niezgodności

Przechowywać w suchym i chłodnym miejscu (15 – 20°C) w szczelnie zamkniętych oryginalnych opakowaniach w dobrze wentylowanych pomieszczeniach. Otwarte pojemniki muszą być ponownie uszczelnione. Chronić przed gorącem.

7.3 Szczególne zastosowanie(-a) końcowe

Oprócz zastosowań wymienionych w Sekcji 1.2 żadne inne konkretne zastosowania nie są przewidywane.

SEKCJA 8: Kontrola narażenia/środki ochrony indywidualnej

8.1 Parametry dotyczące kontroli

Brak informacji

8.2 Kontrola narażenia

Stosowne techniczne środki kontroli

Stosować zgodnie z zasadami bezpieczeństwa i higieny pracy. Myć ręce przed posiłkami i po zakończeniu pracy.

Środki ochrony indywidualnej.

Ochronę oczu lub twarzy

okulary ochronne z bocznymi osłonami zgodne z EN 166 Do ochrony oczu stosować sprzęt atestowany zgodnie z odpowiednimi normami - EN 166 (WE).

Ochronę skóry

Pracować z tym produktem stosując rękawice. Rękawice powinny zostać poddane przeglądowi przed użyciem. Stosować właściwą technikę usuwania rękawic (bez dotykania zewnętrznej powierzchni rękawicy) aby uniknąć kontaktu skóry z tym produktem. Usuwanie zanieczyszczonych rękawic po użyciu zgodnie z odpowiednimi przepisami i dobrą praktyką laboratoryjną. Umyć i wysuszyć ręce.

Wybrane rękawice ochronne muszą spełniać specyfikację dyrektywy 89/686/EWG i normy pochodnej EN 374. Kontakt przez pobrudzenie – kauczuk nitylowy, minimalna grubość: 0.2 mm

Ochrona ciała

ubranie nieprzepuszczalne, Rodzaj wyposażenia ochronnego musi być dobrany odpowiednio do stężenia i ilości niebezpiecznej substancji w konkretnym środowisku pracy.

Ochronę dróg oddechowych

Nie jest konieczny osobisty sprzęt do oddychania.

Tam gdzie zgodnie z oceną ryzyka zalecane jest stosowanie maski oczyszczającej powietrze używać maski na całą twarz z wkładami typu ABEK (EN 14387) jako dodatkowego zabezpieczenia. Jeśli maska jest jedynym zabezpieczeniem używać maski na całą twarz z doprowadzeniem powietrza. Używać maski testowanej i odpowiadającej odpowiednim normom.

Kontrola narażenia środowiska

Zapobiegać dalszemu wyciekowi lub rozlaniu jeżeli to bezpieczne. Nie dopuścić do przedostania.

SEKCJA 9: Właściwości fizyczne i chemiczne

9.1 Informacje na temat podstawowych właściwości fizycznych i chemicznych

a) Wygląd	<i>Postać: proszek</i>
b) Zapach	<i>Nie wyczuwalny</i>
c) Próg zapachu	<i>brak dostępnych danych</i>
d) pH	<i>brak dostępnych danych</i>
e) Temperatura topnienia/krzepnięcia	Temperatura topnienia/zakres temperatur topnienia: 960 °C
f) Początkowa temperatura wrzenia i zakres temperatur wrzenia	2.212 °C
g) Temperatura zapłonu	<i>brak dostępnych danych</i>
h) Szybkość parowania	<i>brak dostępnych danych</i>
i) Palność (ciała stałego, gazu)	<i>brak dostępnych danych</i>
j) Dolna/górna granica	<i>brak dostępnych danych</i>
k) Prężność par	<i>brak dostępnych danych</i>
l) Gęstość par	<i>brak dostępnych danych</i>
m) Gęstość względna	<i>brak dostępnych danych</i>
n) Rozpuszczalność	<i>brak dostępnych danych</i>
o) Współczynnik podziału:	<i>brak dostępnych danych</i>
p) Temperatura samozapłonu	<i>brak dostępnych danych</i>
r) Temperatura rozkładu	<i>brak dostępnych danych</i>
s) Lepkość	<i>brak dostępnych danych</i>
t) Właściwości wybuchowe	<i>brak dostępnych danych</i>
u) Właściwości utleniające	<i>brak dostępnych danych</i>

9.2 Inne informacje dotyczące bezpieczeństwa

brak dostępnych danych

SEKCJA 10: Stabilność i reaktywność

10.1 Reaktywność

W warunkach standardowych preparat nie jest reaktywny chemicznie.

10.2 Stabilność chemiczna

Trwały podczas przechowywania w zalecanych warunkach.

10.3 Możliwość występowania niebezpiecznych reakcji

Brak dostępnych danych.

10.4 Warunki, których należy unikać

Wysoka temperatura i źródła zapłonu.

10.5 Materiały niezgodne

Silnie reaguje z mieszaniną kwasu siarkowego i kwasu azotowego, czterotlenkiem dwuazotu, trójfluorkiem bromu, sześćfluorkiem uranu.

10.6 Niebezpieczne produkty rozkładu

w wysokich temperaturach tlenki węgla

w przypadku pożaru: patrz Sekcja 5

SEKCJA 11: Informacje toksykologiczne

11.1 Informacje dotyczące skutków toksykologicznych

Toksyczność ostra LD50 Doustnie - Szczur - samiec - > 5.000 mg/kg

Preparat stosowany zgodnie z przeznaczeniem nie stwarza zagrożenia dla użytkownika.

Działanie żrące/drażniące na skórę

Brak dostępnych danych

Poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy

Brak dostępnych danych

Działanie uczulające na drogi oddechowe lub skórę

Brak dostępnych danych

Działanie mutagenne na komórki rozrodcze

Brak dostępnych danych

Rakotwórczość

IARC: Żaden ze składników tego produktu obecny w stężeniach powyżej 0.1% nie został określony przez IARC jako prawdopodobny, możliwy lub potwierdzony czynnik rakotwórczy dla ludzi.

Zgodnie z naszą najlepszą wiedzą, właściwości chemiczne, fizyczne i toksykologiczne nie zostały dokładnie zbadane.

SEKCJA 12: Informacje ekologiczne

12.1 Toksyczność

Toksyczność dla ryb	LC50 Pimephales promelas (złota rybka): 17 mg/l; 96 h (IUCLID)
---------------------	--

Toksyczność ostra	LD50 Doustnie - Szczur - 6.500 mg/kg LC50 Wdychanie - Szczur - 4 h - 72.500 mg/m ³
-------------------	--

Uwagi: Narządy zmysłów i zmysły specjalne (nos, oczy, uszy i smak): Oczy: Inne. Płuca, klatka piersiowa, lub oddychanie: Duszność. Płuca, klatka piersiowa, lub oddychanie: Inne zmiany.

LD50 Skórnice - Królik - 14.500 mg/kg

12.2 Trwałość i zdolność do rozkładu

Biodegradowalność > 55 %; 28 d

12.3 Zdolność do bioakumulacji

Nie należy spodziewać się bioakumulacji ($\log Pow \leq 4$). .

12.4 Mobilność w glebie

brak dostępnych danych

12.5 Wyniki oceny właściwości PBT i vPvB

Ocena PBT/vPvB jest niedostępna, ponieważ nie wymaga się/nie przeprowadzono oceny bezpieczeństwa chemicznego

12.6 Inne szkodliwe skutki działania

Nie dopuścić do przedostania się substancji do kanalizacji i wód gruntowych.

SEKCJA 13: Postępowanie z odpadami

13.1 Metody unieszkodliwiania odpadów

Przestrzegać przepisów Ustawy z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz. U. 2013 poz. 21) ze zmianami.

Przestrzegać przepisów Ustawy z dnia 13 czerwca 2013 r. o gospodarce opakowaniami i odpadami opakowaniowymi (Dz. U. 2013, poz. 888)

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. 2001 Nr 112, poz. 1206)

Nie wolno składować razem z odpadami komunalnymi, nie dopuścić do przedostania się do kanalizacji. Niszczyć przez spalanie w specjalnie przygotowanych do tego celu urządzeniach odpowiadających przepisom w zakresie utylizacji odpadów.

Opróżnione pojemniki mogą zawierać pozostałości materiału, zapewnić ich właściwe czyszczenie. Opakowania wielokrotnego użytku, po oczyszczeniu, powtórnie wykorzystać.

SEKCJA 14: Informacje dotyczące transportu

14.1 Numer UN (numer ONZ)

ADR/RID: - IMDG: - IATA: -

14.2 Prawidłowa nazwa przewozowa UN

ADR/RID: Materiał nie sklasyfikowany jako niebezpieczny

IMDG: Not dangerous goods

IATA: Not dangerous goods

14.3 Klasa(-y) zagrożenia w transporcie

ADR/RID: - IMDG: - IATA: -

14.4 Grupa opakowaniowa

ADR/RID: - IMDG: - IATA: -

14.5 Zagrożenia dla środowiska

Produkt nie stanowi zagrożenia dla środowiska zgodnie z kryteriami zawartymi w przepisach modelowych ONZ

14.6 Szczególne środki ostrożności dla użytkowników

Nie dotyczy

SEKCJA 15: Informacje dotyczące przepisów prawnych

Niniejsza karta charakterystyki odpowiada wymaganiom Rozporządzeniu (WE) No. 1907/2006.

15.1 Przepisy prawne dotyczące bezpieczeństwa, ochrony zdrowia i środowiska specyficzne dla substancji lub mieszaniny

Inne przepisy

Kartę przygotowano zgodnie z następującymi przepisami:

Ustawa z dnia 25 lutego 2011 r. o substancjach chemicznych i ich mieszaninach (Dz.U. z 2011r. nr 63 poz. 322 z późniejszymi zmianami)

Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów (WE) z późniejszymi zmianami

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin z późniejszymi zmianami

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 10 sierpnia 2012 r. w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji chemicznych i ich mieszanin (Dz.U. z 2012 r. poz. 1018)

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2012 r. w sprawie oznakowania opakowań substancji niebezpiecznych i mieszanin niebezpiecznych oraz niektórych mieszanin (Dz. U. z 2012 r. poz. 445)

Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z 29. listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz.U. z 2002 r. Nr 217, poz. 1833, z późniejszymi zmianami)

Obwieszczenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 28 sierpnia 2003 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Pracy i Polityki Socjalnej w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy (Dz. U. z 2003 r. Nr 169, poz. 1650)

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych (Dz. U. z 2005 r. nr 11, poz. 86)

Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz. U. z 2013 r. poz. 21)

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych (Dz. U. z 2005 r. nr 11, poz. 86)

Ustawa o odpadach z 27. kwietnia 2001 r. z późniejszymi zmianami (Dz. U. z 2001 r. Nr 62, poz. 628, Dz. U. z 2003 r. Nr 7, poz. 78, Dz.U. z 2004 r. Nr 116, poz. 1208, Dz. U. z 2005 r. Nr 175, poz. 1458, Dz. U. z 2006r. Nr 63, poz. 1141)

Ustawa o opakowaniach i odpadach opakowaniowych z 11. maja 2001 r. z późniejszymi zmianami (Dz. Uz 2001 r. Nr 63 , poz. 638, Dz. U. z 2003 r. Nr 7, poz. 78, Dz. U. z 2004 r. Nr 11, poz. 97, Dz. U. z 2005 r. Nr 175, poz. 1458)

Oświadczenie rządowe z 24. września 2002 r. - Umowa europejska dotycząca międzynarodowego przewozu drogowego towarów niebezpiecznych (ADR) (Dz. U. Nr 194 , poz. 1629 i Dz. U. z 2003 r. Nr 207, poz. 2013 i 2014)

15.2 Ocena bezpieczeństwa chemicznego

Dla tego produktu nie przeprowadzono oceny bezpieczeństwa chemicznego

SEKCJA 16: Inne informacje

Dalsze informacje

Powyższe informacje uważa się za prawidłowe, ale nie wyczerpujące i należy je traktować wyłącznie jako zalecane środki ostrożności podczas pracy z produktem. Informacje zaczerpnięto z Kart Charakterystyki na poszczególne substancje stosowane do wytworzenia w/w preparatu. Należy je traktować jako wskazówki do bezpiecznego operowania, używania, magazynowania, transportu, itp. Helioenergia Sp. z o.o. nie ponosi odpowiedzialności za jakiegokolwiek szkody spowodowane pracą lub kontaktem z powyższym produktem jeśli zostanie on zastosowany niezgodnie z przeznaczeniem.



Helioenergia sp. z o.o.
ul. Rybnicka 68, 44-238
Czerwionka-Leszczyny
Poland

tel:+48 603 068 423
info@helioenergia.com

KARTA CHARAKTERYSTYKI PREPARATU NIEBEZPIECZNEGO

Zgodnie z Rozporządzeniem WE 1907/2006

Data sporządzenia: 21.07.2021r

SEKCJA 1: identyfikacja substancji/mieszanki i identyfikacja przedsiębiorstwa

1.1 Identyfikatory produktu

Nazwa wyrobu: UFW-SD01_Kompozyt
Marka: SilverCon
Nr REACH: Dla tej substancji numer rejestracji nie jest dostępny, ponieważ substancja lub jej zastosowania są zwolnione z rejestracji, roczna wielkość obrotu nie wymaga rejestracji, lub przewiduje się rejestrację w późniejszym terminie rejestracji.
Nr CAS: 7440-22-4

1.2 Istotnie zidentyfikowane zastosowania substancji lub mieszanki oraz zastosowania odradzane

Zastosowania: Chemikalia przemysłowe.

1.3 Dane dotyczące dostawcy karty charakterystyki

Firma: Helioenergia Sp. Z o.o.
ul. Rybnicka 68,
44-238 Czerwionka-Leszczyny
Polska
Telefon: +48 603 068 423
Adres e-mail: silvercon@helioenergia.com

1.4 Numer telefonu alarmowego

Numer telefonu: Straż pożarna tel. 998. Numer Ratownictwa Chemicznego 988 z telefonów stacjonarnych bądź 112.

SEKCJA 2. Identyfikacja zagrożeń

2.1 Klasyfikacja substancji lub mieszanki

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki. Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność, H360Df

Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, H400

Chroniczna toksyczność dla środowiska wodnego (Kategoria 3), H412

Działa drażniąco na skórę (Kategoria 2), H315

Poważne uszkodzenie oczu (Kategoria 1), H318

Działa drażniąco na oczy (Kategoria 2), H319

Może powodować podrażnienie dróg oddechowych, H335

Pełny tekst zwrotów H przytoczonych w tej Sekcji znajduje się w Sekcji 16.

Klasyfikacja zagrożenia zgodnie z dyrektywami 67/548/EWG lub 1999/45/WE.

Xi Drażniący R36/37/38

N Niebezpieczny dla środowiska R50

T Toksyczny R61/62

Pełny tekst zwrotów R przytoczonych w tej Sekcji znajduje się w Sekcji 16.

2.2 Elementy oznakowania

Oznakowanie zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Piktogram(y)



Hasło ostrzegawcze

Niebezpieczeństwo

Zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia

H315	Działa drażniąco na skórę
H318	Powoduje poważne uszkodzenie oczu
H319	Działa drażniąco na oczy
H335	Może powodować podrażnienie dróg oddechowych
H360Df	Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki. Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność.
H400	Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.
H412	Działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Zwroty wskazujące środki ostrożności

P261	Unikać wdychania pyłu/dymu/gazu/mgły/par/rozpylonej cieczy.
P264	Dokładnie umyć ciało po użyciu
P273	Unikać uwolnienia do środowiska
P280	Stosować rękawice ochronne, ochronę oczu, ochronę twarzy.
P305/351/338	W przypadku dostania się do oczu: ostrożnie płukać wodą przez kilka minut, wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Kontynuować płukanie.
P310	Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ/lekarzem.

Zwrot(y) R: 36, 37, 38, 50, 61, 62.

Zwrot(y) S : 45, 53, 61.

2.3 Inne zagrożenia

Ta substancja/mieszanina nie zawiera składników uważanych albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne, albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji (vPvB) na poziomie 0,1% bądź powyżej. Może tworzyć wybuchowe nadtlarki.

SEKCJA 3: Skład/informacja o składnikach

3.2 Mieszaniny

Synonimy	Pasta nanosrebrowa
Wzór chemiczny	Ag (faza funkcjonalna)

Składniki stwarzające zagrożenie

Nr CAS	Nr WE	% [wag.]	Nazwa	Klasyfikacja zgodnie z dyrektywą 67/548/EWG	Klasyfikacja zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1278/2008 [CLP]
-	-	0 – 5	Plastyfikatory i emulgatory	Działanie drażniące na skórę, oczy, drogi oddechowe; H315, H318, H319, H335	Xi, R36/37/38
-	-	0 - 30	Rozcieńczalniki		
7440-22-4	231-131-3	≥ 65	Nanoproszek srebra***	-	-

* Substancja PBT, ** Substancja vPvB, *** Substancja NDS

Skład podlega tajemnicy handlowej. Zgodnie z odpowiednimi przepisami nie ma konieczności ujawniania składników.

Pełny tekst zwrotów H i R przytoczonych w tej Sekcji znajduje się w Sekcji 16.

SEKCJA 4: Środki pierwszej pomocy

4.1 Opis środków pierwszej pomocy

Porady ogólne

Zasięgnąć porady medycznej. Przedstawić lekarzowi dołączoną Kartę Charakterystyki Substancji Niebezpiecznej.

W przypadku wdychania

Jeżeli osoba poszkodowana oddycha, przenieść na świeże powietrze. Jeżeli osoba poszkodowana nie oddycha, zastosować sztuczne oddychanie. Można zastosować tlenoterapię. Jeżeli krążenie zostało zatrzymane, natychmiast zastosować resuscytację krążeniowo-oddechową przez przeszkoloną osobę.

W przypadku kontaktu ze skórą

Przemywać dokładnie dużą ilością wody przynajmniej przez 20 minut. Zmyć mydłem i dużą ilością wody.

W przypadku kontaktu z oczami

Przemywać dokładnie dużą ilością wody przynajmniej przez 15 minut i skonsultować się z lekarzem.

W przypadku połknięcia

NIE prowokować wymiotów. Nieprzytomnej osobie nigdy nie podawać nic doustnie. Ułożyć osobę w pozycji bocznej ustalonej. Wypłukać usta wodą.

4.2 Najważniejsze ostre i opóźnione objawy oraz skutki narażenia

Najważniejsze znane objawy i skutki są opisane w Sekcji 2.2 (elementy etykiety) i/lub w Sekcji 11. Powtarzające się lub długotrwałe narażenie na pary/aerozole o niskim stężeniu może prowadzić do bólu gardła.

4.3 Wskazania dotyczące wszelkiej natychmiastowej pomocy lekarskiej i szczególnego postępowania z poszkodowanym

Leczenie objawowe

SEKCJA 5: Postępowanie w przypadku pożaru

5.1 Środki gaśnicze

Odpowiednie środki gaśnicze

piany alkoholoodporne, suche chemikalia lub dwutlenek węgla, proszek wapienny, suchy piasek

5.2 Szczególne zagrożenia związane z substancją lub mieszaniną

Tlenki węgla, Srebro/tlenki srebra. W trakcie spalania unikać dymów.

5.3 Informacje dla straży pożarnej

Używać środków ochrony osobistej. W razie konieczności w trakcie akcji gaśniczej założyć aparat oddechowy z zamkniętym obiegiem.

5.4 Dalsze informacje

Dla chłodzenia nieotwartych pojemników stosować rozpylony strumień wody.

SEKCJA 6: Postępowanie w przypadku niezamierzonego uwolnienia do środowiska

6.1 Indywidualne środki ostrożności, wyposażenie ochronne i procedury w sytuacjach awaryjnych

Użyć środków ochrony osobistej – ubrania, rękawice ochronne i ochronę twarzy i oczu. Stosować osobisty sprzęt do oddychania, maski ochronne i odzież odporną chemicznie. Unikać wdychania par/mgły/gazu. Unikać kontaktu ze skórą i oczami. Zapewnić wystarczającą wentylację.

Środki ochrony osobistej: patrz w sekcji 8.

6.2 Środki ostrożności w zakresie ochrony środowiska

Zapobiegać dalszemu wyciekowi lub rozlaniu jeżeli to bezpieczne. Nie dopuścić do przedostania się do kanalizacji.

6.3 Metody i materiały zapobiegające rozprzestrzenianiu się skażenia i służące do usuwania skażenia

Zebrać w obojętny materiał sorpcyjny i umieścić w odpowiednim zbiorniku przeznaczonym na odpady. Przechować w zamkniętych pojemnikach do czasu usunięcia.

6.4 Odniesienia do innych sekcji

Usuwanie - patrz Sekcja 13.

SEKCJA 7: Postępowanie z substancjami i mieszaninami oraz ich magazynowanie

7.1 Środki ostrożności dotyczące bezpiecznego postępowania

Używać tylko w dobrze wentylowanych pomieszczeniach. Zapewnić urządzenia wentylacyjne i wyciągowe w miejscu gromadzenia się oparów.

Zapewnić prysznice bezpieczeństwa i natryski do przemywania oczu.

Przestrzegać zasad bezpieczeństwa i higieny pracy przewidzianych przepisami prawa pracy.

Unikać zanieczyszczenia skóry i oczu. Unikać wdychania par lub mgieł.

Nie przechowywać w pobliżu źródeł zapłonu.

Stosować środki ochrony osobistej.

Podczas używania nie jeść, nie pić i nie palić tytoniu,

Środki ostrożności - patrz Sekcja 2.2.

7.2 Warunki bezpiecznego magazynowania, łącznie z informacjami dotyczącymi wszelkich wzajemnych niezgodności

Przechowywać w suchym i chłodnym miejscu (15 – 20°C) w szczelnie zamkniętych oryginalnych opakowaniach w dobrze wentylowanych pomieszczeniach. Otwarte pojemniki muszą być ponownie uszczelnione i przechowywane pionowo dla uniknięcia wycieków. Nie przechowywać w pobliżu kwasów. Chronić przed substancjami utleniającymi. Chronić przed źródłami ciepła.

7.3 Szczególne zastosowanie(-a) końcowe

Oprócz zastosowań wymienionych w Sekcji 1.2 żadne inne konkretne zastosowania nie są przewidywane.

SEKCJA 8: Kontrola narażenia/środki ochrony indywidualnej

8.1 Parametry dotyczące kontroli

Brak informacji

8.2 Kontrola narażenia

Stosowne techniczne środki kontroli

Stosować zgodnie z zasadami bezpieczeństwa i higieny pracy. Myć ręce przed posiłkami i po zakończeniu pracy.

Środki ochrony indywidualnej

Ochrona oczu lub twarzy

Do ochrony oczu stosować sprzęt atestowany zgodnie z odpowiednimi normami - EN 166 (WE).

Ochrona skóry

Pracować z tym produktem stosując rękawice. Rękawice powinny zostać poddane przeglądowi przed użyciem. Stosować właściwą technikę usuwania rękawic (bez dotykania zewnętrznej powierzchni rękawicy) aby uniknąć kontaktu skóry z tym produktem. Usuwanie zanieczyszczonych rękawic po użyciu zgodnie z odpowiednimi przepisami i dobrą praktyką laboratoryjną. Umyć i wysuszyć ręce po zakończeniu pracy.

Wybrane rękawice ochronne muszą spełniać specyfikację dyrektywy 89/686/EWG i normy pochodnej EN 374.

Zalecane rękawice – kauczuk nitrylowy, minimalna grubość: 0.2 mm

Ochrona ciała

Ubranie nieprzepuszczalne, Rodzaj wyposażenia ochronnego musi być dobrany odpowiednio do stężenia i ilości niebezpiecznej substancji w konkretnym środowisku pracy.

Ochrona dróg oddechowych

Nie jest konieczny osobisty sprzęt do oddychania.

Tam gdzie zgodnie z oceną ryzyka zalecane jest stosowanie maski oczyszczającej powietrze używać maski na całą twarz z wkładami typu ABEK (EN 14387) jako dodatkowego zabezpieczenia. Jeśli maska jest jedynym zabezpieczeniem używać maski na całą twarz z doprowadzeniem powietrza. Używać maski atestowanej i odpowiadającej odpowiednim normom. Używać odpowiedniego sprzętu do oddychania, jeśli wentylacja jest niewystarczająca.

Kontrola narażenia środowiska

Zapobiegać dalszemu wyciekowi lub rozlaniu jeżeli to bezpieczne. Nie dopuścić do przedostania się do kanalizacji.

SEKCJA 9: Właściwości fizyczne i chemiczne

9.1 Informacje na temat podstawowych właściwości fizycznych i chemicznych

a) Wygląd	<i>Postać: pasta, będąca mieszaniną proszku nanosrebra z rozcieńczalnikiem organicznym i dodatkiem plastyfikatorów, Barwa: brązowa</i>
b) Zapach	<i>słaba woń estrów</i>
c) Próg zapachu	<i>5 mg/m³</i>
d) pH	<i>nie dotyczy</i>
e) Temperatura topnienia/krzepnięcia	<i>nie dotyczy</i>
f) Początkowa temperatura wrzenia i zakres temperatur wrzenia	<i>245°C</i>
g) Temperatura zapłonu	<i>102°C – zamknięty tygiel</i>
h) Szybkość parowania	<i>brak dostępnych danych</i>
i) Palność (ciała stałego, gazu)	<i>Substancja mało palna</i>
j) Dolna/górna granica	<i>brak dostępnych danych</i>
k) Prężność par	<i>brak dostępnych danych</i>
l) Gęstość par	<i>brak dostępnych danych</i>
m) Gęstość względna	<i>brak dostępnych danych</i>
n) Rozpuszczalność	<i>częściowo rozpuszczalna w wodzie, częściowo rozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych (aceton, alkohol etylowy)</i>
o) Współczynnik podziału:	<i>brak dostępnych danych</i>
p) Temperatura samozapłonu	<i>450°C</i>
r) Temperatura rozkładu	<i>brak</i>
s) Lepkość	<i>Tiksotropia – 130kCp dla 10rpm (Brookfield V74)</i>
t) Właściwości wybuchowe	<i>Może tworzyć wybuchowe nadtlarki</i>
u) Właściwości utleniające	<i>brak dostępnych danych</i>

9.2 Inne informacje

brak dostępnych danych

SEKCJA 10: Stabilność i reaktywność

10.1 Reaktywność

W warunkach standardowych preparat nie jest reaktywny chemicznie.

10.2 Stabilność chemiczna

Trwały podczas przechowywania w zalecanych warunkach.

10.3 Możliwość występowania niebezpiecznych reakcji

Brak dostępnych danych.

10.4 Warunki, których należy unikać

Wysoka temperatura i źródła zapłonu.

10.5 Materiały niezgodne

Silnie reaguje z mieszaniną kwasu siarkowego i kwasu azotowego, czterotlenkiem dwuazotu, trójfluorkiem bromu, sześciofluorkiem uranu, substancjami utleniającymi, nadtlenkami. Może skutkować gwałtownym rozkładem nadtlentków. Metale reaktywne, substancje odwadniające.

10.6 Niebezpieczne produkty rozkładu

Tlenki węgla, dwutlenki węgla, aldehydy, palne węglowodory
w przypadku pożaru: patrz Sekcja 5

SEKCJA 11: Informacje toksykologiczne

11.1 Informacje dotyczące skutków toksykologicznych

Preparat stosowany zgodnie z przeznaczeniem nie stwarza zagrożenia dla użytkownika.

Działanie żrące/drażniące na skórę

rozpuszczalniki zawarte w paście mogą przy kontakcie ze skórą powodować podrażnienia skóry

Poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy

rozpuszczalniki zawarte w paście mogą powodować podrażnienia oczu

Działanie uczulające na drogi oddechowe lub skórę

rozpuszczalniki zawarte w paście mogą przy kontakcie ze skórą lub wdychaniu powodować podrażnienia skóry i błony śluzowej

Działanie mutagenne na komórki rozrodcze

brak dostępnych danych

Rakotwórczość

IARC: Żaden ze składników tego produktu obecny w stężeniach powyżej 0.1% nie został określony przez IARC jako prawdopodobny, możliwy lub potwierdzony czynnik rakotwórczy dla ludzi. Zgodnie z naszą najlepszą wiedzą, właściwości chemiczne, fizyczne i toksykologiczne nie zostały dokładnie zbadane.

SEKCJA 12: Informacje ekologiczne

12.1 Toksyczność

Toksyczność dla ryb LC50 Pimephales promelas (złota rybka): 17 mg/l; 96 h (IUCLID)

Toksyczność ostra LD50 Doustnie - Szczur - 6.500 mg/kg

LC50 Wdychanie - Szczur - 4 h - 72.500 mg/m³

Uwagi: Narządy zmysłów i zmysły specjalne (nos, oczy, uszy i smak): Oczy: Inne. Płuca, klatka piersiowa, lub oddychanie: Duszność, inne zmiany.

LD50 Skórnice - Królik - 14.500 mg/kg

12.2 Trwałość i zdolność do rozkładu

Biodegradowalność > 55 %; 28 d

12.3 Zdolność do bioakumulacji

Brak dostępnych danych.

12.4 Mobilność w glebie

brak dostępnych danych

12.5 Wyniki oceny właściwości PBT i vPvB

Ocena PBT/vPvB jest niedostępna, ponieważ nie wymaga się/nie przeprowadzono oceny bezpieczeństwa chemicznego

12.6 Inne szkodliwe skutki działania

Nie dopuścić do przedostania się substancji do kanalizacji i wód gruntowych.

SEKCJA 13: Postępowanie z odpadami

13.1 Metody unieszkodliwiania odpadów

Przestrzegać przepisów Ustawy z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (DZ. U. 2013 poz. 21) ze zmianami.

Przestrzegać przepisów Ustawy z dnia 13 czerwca 2013 r. o gospodarce opakowaniami i odpadami opakowaniowymi (Dz. U. 2013, poz. 888)

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. 2001 Nr 112, poz. 1206)

Kod odpadu:

07 01 04* Inne rozpuszczalniki organiczne, roztwory z przemysłu i cieczy macierzyste.

Nie wolno składować razem z odpadami komunalnymi, nie dopuścić do przedostania się do kanalizacji. Niszczyć przez spalanie w specjalnie przygotowanych do tego celu urządzeniach odpowiadających przepisom w zakresie utylizacji odpadów.

Opróżnione pojemniki mogą zawierać pozostałości materiału, zapewnić ich właściwe czyszczenie.

Opakowania wielokrotnego użytku, po oczyszczeniu, powtórnie wykorzystać.

SEKCJA 14: Informacje dotyczące transportu

14.1 Numer UN (numer ONZ)

ADR/RID: - IMDG: - IATA: -

14.2 Prawidłowa nazwa przewozowa UN

ADR/RID: Materiał niesklasyfikowany jako niebezpieczny

IMDG: Not dangerous goods

IATA: Not dangerous goods

14.3 Klasa(-y) zagrożenia w transporcie

ADR/RID: - IMDG: - IATA: -

14.4 Grupa pakowania

ADR/RID: - IMDG: - IATA: -

14.5 Zagrożenia dla środowiska

Produkt nie stanowi zagrożenia dla środowiska zgodnie z kryteriami zawartymi w przepisach modelowych ONZ

14.6 Szczególne środki ostrożności dla użytkowników

Nie dotyczy

SEKCJA 15: Informacje dotyczące przepisów prawnych

Niniejsza karta charakterystyki odpowiada wymaganiom Rozporządzeniu (WE) No. 1907/2006.

15.1 Przepisy prawne dotyczące bezpieczeństwa, ochrony zdrowia i środowiska specyficzne dla substancji lub mieszaniny

Inne przepisy

Kartę przygotowano zgodnie z następującymi przepisami:

Ustawa z dnia 25 lutego 2011 r. o substancjach chemicznych i ich mieszaninach (Dz.U. z 2011r. nr 63 poz. 322 z późniejszymi zmianami)

Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów (WE) z późniejszymi zmianami

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin z późniejszymi zmianami

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 10 sierpnia 2012 r. w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji chemicznych i ich mieszanin (Dz.U. z 2012 r. poz. 1018)

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2012 r. w sprawie oznakowania opakowań substancji niebezpiecznych i mieszanin niebezpiecznych oraz niektórych mieszanin (Dz. U. z 2012 r. poz. 445)

Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z 29. listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz.U. z 2002 r. Nr 217, poz. 1833, z późniejszymi zmianami)

Obwieszczenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 28 sierpnia 2003 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Pracy i Polityki Socjalnej w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy (Dz. U. z 2003 r. Nr 169, poz. 1650)

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych (Dz. U. z 2005 r. nr 11, poz. 86)

Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz. U. z 2013 r. poz. 21)

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych (Dz. U. z 2005 r. nr 11, poz. 86)

Ustawa o odpadach z 27. kwietnia 2001 r. z późniejszymi zmianami (Dz. U. z 2001 r. Nr 62, poz. 628, Dz. U. z 2003 r. Nr 7, poz. 78, Dz. U. z 2004 r. Nr 116, poz. 1208, Dz. U. z 2005 r. Nr 175, poz. 1458, Dz. U. z 2006r. Nr 63, poz. 1141)

Ustawa o opakowaniach i odpadach opakowaniowych z 11. maja 2001 r. z późniejszymi zmianami (Dz. U. z 2001 r. Nr 63, poz. 638, Dz. U. z 2003 r. Nr 7, poz. 78, Dz. U. z 2004 r. Nr 11, poz. 97, Dz. U. z 2005 r. Nr 175, poz. 1458)

Oświadczenie rządowe z 24. września 2002 r. - Umowa europejska dotycząca międzynarodowego przewozu drogowego towarów niebezpiecznych (ADR) (Dz. U. Nr 194, poz. 1629 i Dz. U. z 2003 r. Nr 207, poz. 2013 i 2014)

15.2 Ocena bezpieczeństwa chemicznego

Dla produktu nie przeprowadzono oceny bezpieczeństwa chemicznego

SEKCJA 16: Inne informacje

Pełny tekst odnośnych zwrotów H w sekcjach 2 i 3.

H315	Działa drażniąco na skórę
H318	Powoduje poważne uszkodzenie oczu
H319	Działa drażniąco na oczy
H335	Może powodować podrażnienie dróg oddechowych
H360Df	Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki. Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność.),
H400	Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.
H412	Działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki

Pełny tekst zwrotów R i S odnoszących się do Rozdziałów 2 i 3

R36 -	Działa drażniąco na oczy
R37 -	Działa drażniąco na drogi oddechowe
R38 -	Działa drażniąco na skórę
R61 -	Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki;
R62 -	Możliwe ryzyko upośledzenia płodności. Oznacza się: W przypadku substancji, które wzbudzają uwagę ze względu na możliwość szkodliwego działania na rozwój płodu;
R50 -	Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne
S61 -	Unikać zrzutów do środowiska. Postępować zgodnie z instrukcją lub kartą charakterystyki;
S53 -	Unikać narażenia — przed użyciem zapoznać się z instrukcją;
S45 -	W przypadku awarii lub jeżeli źle się poczujesz, niezwłocznie zasięgnij porady lekarza — jeżeli to możliwe, pokaż etykietę.

Dalsze informacje

Powyższe informacje uważa się za prawidłowe, ale nie wyczerpujące i należy je traktować wyłącznie jako zalecane środki ostrożności podczas pracy z produktem. Informacje zaczerpnięto z Kart Charakterystyki na poszczególne substancje stosowane do wytworzenia w/w preparatu. Należy je traktować jako wskazówki do bezpiecznego operowania, używania, magazynowania, transportu, itp. Helioenergia Sp. z o.o. nie ponosi odpowiedzialności za jakiegokolwiek szkody spowodowane pracą lub kontaktem z powyższym produktem jeśli zostanie on zastosowany niezgodnie z przeznaczeniem.

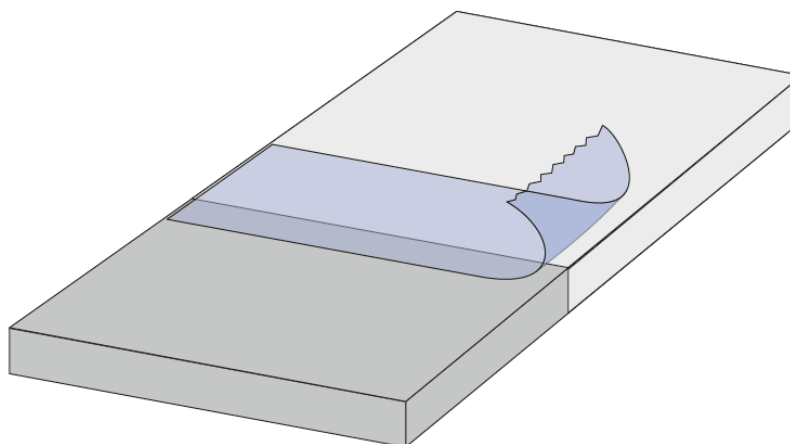
Kontrola jakości

Powłoki ochronne powstałe w wyniku procesu srebrzenia termicznego zapewniają ochronę części stykowych przed korozją przy zapewnieniu jednorodności, ciągłości i adhezji warstwy do podłoża.

Proces kontroli warstw srebrowych:

Kryterium oceny	Warstwa akceptowalna	Warstwa nieakceptowalna
Kolor warstwy na podłożach aluminiowych	Jednorodny mleczno-biały	Szary, czarny, aluminiowy
Kolor warstwy na podłożach miedzianych	Jednorodny srebrno-biały	Czarny, miedziany, brązowy, żółty
Wygładzenie ręcznikiem celulozowym	Warstwa ciągła, brak ubytków	Ubytki w warstwie z odsłonięciem podłoża
Uderzenie strumieniem sprężone powietrze	Warstwa ciągła, brak ubytków	Ubytki w warstwie z odsłonięciem podłoża
Odrywanie taśma adhezyjna wg. ISO 2409	Warstwa ciągła, brak ubytków	Ubytki w warstwie z odsłonięciem podłoża

Schemat sugerowanego obszaru naklejania taśmy adhezyjnej ISO 2409.



Załącznik nr 7: Tymczasowe warunki techniczne procesu wytwarzania warstw srebrowych.

Aplikacja kompozytu

Instrukcja do karty UFWAl_280120_K i UFWCu_280120_K

Numer instrukcji: APL_280120_I

INSTRUKCJA

1. Przygotowanie powierzchni

1.1. Wykaz narzędzi i materiałów

- odpowiedni strój – fartuch, ochrona oczu, dłoni i dróg oddechowych
- szlifierka
- papier ścierny o gradacji P120
- sprężone powietrze

1.2. Opis prac

Podłoże przeznaczone do srebrzenia powinno być oczyszczone mechanicznie i odpowietrzone. Przed przystąpieniem do czynności aplikacyjnych należy zastosować odpowiedni strój (ochrona oczu, dłoni, dróg oddechowych).

Mechaniczne czyszczenia polega na użyciu na podłożu papieru ściernego o gradacji ok. P120. Mniejsza gradacja (papier bardziej gruboziarnisty) może być użyta do wstępnego zdjęcia mocnych zanieczyszczeń z elementów przeznaczonych do srebrzenia. Używanie papieru P120 pozwala na dobre rozwinięcie powierzchni przy jej dodatkowym oczyszczeniu. Używanie papieru o mniejszej gradacji lepiej oczyści powierzchnię, ale mocno ją rozwinie. Skutkować to będzie koniecznością użycia większej ilości kompozytu i powstaniem nierówności na uzyskanej warstwie.

Elementy typu tuleje, pozaginane elementy, małe detale, elementy z otworami itp. również należy oczyścić przed srebrzeniem. Takie powierzchnie należy czyścić włókniną ścierną o gradacji P120. Zaleca się stosowanie papierów ściernych o gradacji P80 (pierwsze oczyszczenie zanieczyszczeń wierzchniej warstwy) i P120 (końcowe oczyszczenie warstwy, jej wyrównanie i rozwinięcie).

Po oczyszczeniu mechanicznym należy odpylić powierzchnie. Polega to na trzymaniu podłoża przez przynajmniej 20s pod kątem 45° do strumienia sprężonego powietrza z jednoczesnym przesuwaniem strumienia powietrza po powierzchni.

1.3. Check list

- przygotować odpowiedni strój
- przygotować papier ścierny o odpowiedniej gradacji lub włókninę
- przedmuchać oczyszczone podłoże sprężonym powietrzem

2. Przygotowanie kompozytu do aplikacji

2.1. Wykaz narzędzi i materiałów

- jednorazowy pojemnik, najlepiej z tworzywa sztucznego np. PP
- odpowiednia ilość wody
- mieszadło magnetyczne

2.2. Opis prac

Odpowiednią ilość UFW w temperaturze otoczenia – docelowo od 18 - 30°C należy umieścić w naczyniu najlepiej z tworzywa sztucznego np. PP. Można stosować również szklane pojemniki, jednak występuje ryzyko stłuczenia. Kompozyt w pojemniku należy zalać wodą w ilości 1 część masowa wody na 2 części masowe kompozytu UFW. Jeśli kompozyt jest zimny lub rozgrzany należy doprowadzić jego temperaturę jak najbliżej temperatury otoczenia. **UWAGA! NIE MOŻNA OGRZEWAĆ UFW OTWARTYM OGNIEM.** Całość należy wymieszać na mieszadle magnetycznym lub mechanicznym przez co najmniej 15 min. Jeśli UFW nie zawiesza się w wodzie (nie tworzy się zawiesina), kompozyt mógł ulec uszkodzeniu. Należy wtedy zwrócić kompozyt do producenta. Po prawidłowym rozmieszczeniu UFW na jej powierzchni nie powinna tworzyć się piana. UFW aplikowane do pistoletu również nie może być spienione.

Wzór na przeliczenie potrzebnej ilości kompozytu do aplikacji na danym elemencie:

$$UFW = A * B * C * X * Y$$

UFW – potrzebna ilość kompozytu [g]

A – jeden wymiar powierzchni srebrzonej [cm]

B – drugi wymiar powierzchni srebrzonej [cm]

C- grubość warstwy [μm]

X – współczynnik przeliczeniowy – 0,0029 [-]

Y – współczynnik strat: od 1,3 do 1,5 (w zależności od umiejętności) [-]

2.3. Check list

- przygotować odpowiedni pojemnik
- wymieszać kompozyt z wodą
- mieszać kompozyt na mieszadle magnetycznym i obserwować jego zawieszalność w wodzie

3. Aplikacja

3.1. Wykaz narzędzi i materiałów

- taśma klejąca,
- wentylowana komora,
- aerograf,
- przygotowany wcześniej kompozyt.

3.2. Opis prac

Na początku przy pomocy taśmy klejącej należy odpowiednio zamaskować podłoże. Następnie należy umieścić próbkę w wentylowanej komorze (UFW nie jest trująca, ale rozpylana farba może zanieczyścić otoczenie).

Kolejnym krokiem jest przeniesienie zawieszonoego kompozytu do komory pistoletu natryskowego (w zależności od metody aplikacji ten krok może się różnić). Zalecaną metodą aplikacji jest natrysk aerodynamiczny i w tym przypadku należy wyregulować pistolet natryskowy tj. szerokość natryskiwanego strumienia, ilość materiału i ciśnienie pod jakim jest rozpylany. Następnie trzeba wykonać natrysk testowy, czyli pojedynczy natrysk, który pozostawi wilgotny ślad o szerokości ok. 40-60mm. Malowanie powinno odbywać się metodą krzyżową. Pierwszy natrysk powinien następować w kierunku z góry na dół, a następny z lewej na prawą albo na odwrót. Między kolejnymi warstwami należy delikatnie suszyć aktualnie naniesiony kompozyt sprężonym powietrzem z pistoletu nierównoległe do podłoża. Bezpośrednie, prostopadłe suszenie może skutkować spłynięciem warstwy. Należy nałożyć całą wcześniej wyliczoną ilość kompozytu na podłoże! Bezwzględnie należy również zachować odpowiednią odległość pistoletu od natryskiwanego podłoża (ok. 10 cm). Wyszuszona i gotowa do dalszego etapu próba powinna zmienić kolor z ciemnognatowego na lekko fioletowy.

Po wyschnięciu natryśniętej warstwy należy ostrożnie usunąć maskę. Drobne uszczerbki powstałe podczas odklejania taśmy po upłynięciu warstwy w trakcie wypału powinny się zniwelować. Większe usterki można delikatnie usunąć ręcznikiem papierowym nasączonym benzyną ekstrakcyjną i nałożyć kolejne warstwy. Wtedy należy liczyć się z tym, że cała warstwa może nie mieć jednakowej grubości. Gotowe próbki należy jak najszybciej wypalić odpowiednią metodą w zależności od rodzaju podłoża.

3.3. Check list

- zamaskować podłoże i umieścić je w wentylowanej komorze
- umieścić farbę w komorze pistoletu i wyregulować pistolet
- wykonać natrysk testowy
- natrysnąć ostateczną warstwę na podłoże
- usunąć maskę i przenieść próbkę do wypalenia

4. Wypalanie aluminium

4.1. Wykaz narzędzi i materiałów

- piec wysokotemperaturowy komorowy,
- rękawice ochronne,
- metalowa kratka jako podłoże,

4.2. Opis prac

Wypał elementów aluminiowych odbywa się w wysokotemperaturowym piecu. Proces dzielimy na pięć etapów:

1. po włożeniu elementów piec nagrzewa się do 200°C przez 30 min,
2. płytki wygrzewają się w tej temperaturze przez 60 min,
3. następnie temperatura rośnie do 500°C przez 60 min,
4. płytki wygrzewają się w tej temperaturze przez 60 min,

5. następnie płytki chłodzą się, po wyciągnięciu z pieca 60 min.

Po tym czasie należy ostrożnie sprawdzić czy próbki są już chłodne.

4.3. Check list

- ustawić odpowiedni zakres temperatur w piecu
- uruchomić proces
- ostudzić próbki przed dalszymi pracami.

5. Wypalanie miedzi

a. 5.1. Wykaz narzędzi i materiałów

- lampa IR
- metalowa kratka jako podłoże.

5.2. Opis prac

Na kratce należy położyć obok siebie przygotowaną liczbę próbek. Na jedną miedzianą próbkę należy oszacować czas wypału ok. 5 min. W zależności od mocy lampy IR i wielkości próbki czas wypału może się różnić. Lampa IR powinna być umieszczona w bezpiecznej odległości od próbki tj. ok. 4-5 cm. Proces jest prowadzony do momentu aż próbka osiągnie kolor srebrno – kremowy.

5.3. Check list

- odpowiednio ustawić próbki do wypału
- włączyć lampę IR i wypalić próbki
- zostawić stanowisko do ostygnięcia

Załącznik nr 8: Karty katalogowe kompozytu srebrowego oraz usług srebrzenia.



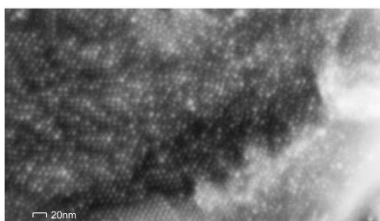
Kompozyty SilverCon z nanoproszkiem srebra

Produkty SilverCon na bazie nanoproszków srebra

Produkty SilverCon mają bardzo szerokie zastosowanie. Wysoka adhezja do podłoża oraz niska temperatura spiekania pozwalają na używanie ich między innymi w elektronice drukowanej - w tym elastycznej, a więc do nadruków na folii, papierze lub tkaninach. Pasty mogą być nadrukowywane sitodrukiem, offsetem, stemplem, grawiurą a także innymi metodami. Ich zaletą jest możliwość osiągnięcia warstw o grubości 0.5-5µm po wypaleniu. Pasty SilverCon nie zawierają dodatków szklive.



Produkty SilverCon zawdzięczają swoje szczególne właściwości unikalnej kompozycji, której bazą jest nanoproszek srebra wytwarzany w laboratorium firmy Helioenergia Sp. z o.o.



Obraz SEM nanoproszku srebra



Nadruk pastą SilverCon na podłożu krzemowym (ścieżka przewodząca)

Cechy:

- wysokie przewodnictwo,
- możliwość długiego przechowywania,
- doskonałe odwzorowanie detali,
- szeroki zakres temperatury spiekania,
- wyjątkowa adhezja do materiałów elastycznych i szkła,
- możliwość stosowania konwencjonalnych oraz nowatorskich metod druku

Zastosowanie:

- obwody drukowane (PCB)
- elastyczne obwody drukowane (FPCB)
- Ogniwa słoneczne
- etykiety RFID
- OLED/LED

Reologia pasty dostosowana jest do potrzeb klienta i wskazanych metod aplikacji. Są również możliwe rozwiązania indywidualne.

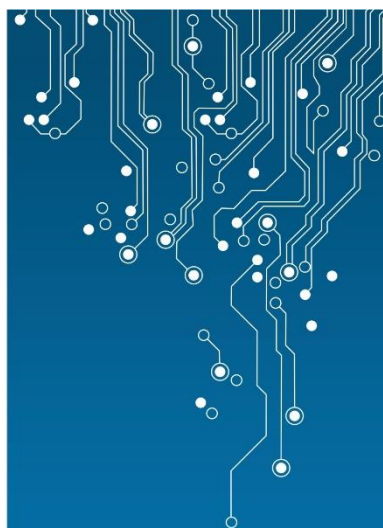
Specyfikacja:

Wielkość ziaren:	<10 nm	
Zawartość srebra:	50-60%	
Temperatura spiekania:	200°C	350°C
Rezystywność:	25-30x10 ⁻⁸ Ωm	2,5-3,0x10 ⁻⁸ Ωm

W naszej ofercie jest również nanoproszek srebra, z którego wytwarzane są takie produkty jak farby, pasty i tusze.

Helioenergia sp. z o.o.
44-238 Czerwionka-Leszczyny,
ul. Rybnicka 68, POLAND

tel.: +48 603 068 423
silvercon@helioenergia.com
www.silvercon.com.pl



Nasze produkty cechuje:

- możliwość srebrzenia miedzi i aluminium,
- bardzo dobra adhezja do podłoża, określona według normy PN ISO 2409
- wysokie przewodnictwo cieplne i elektryczne,
- niska temperatura spiekania
- warstwy od 0.5 do 5µm po spieczeniu
- bardzo dobra adhezja do szkła i podłoży elastycznych

Tworzymy również tusze i pasty uwzględniając indywidualne wymagania klientów.



Produkty do srebrzenia termicznego aluminium i miedzi

Farba SilverCon to nowatorski, jedyny taki produkt na świecie wykorzystywany w nieskomplikowanym procesie srebrzenia termicznego (thermal silver plating) aluminium, miedzi i innych powierzchni. **Technika ta z powodzeniem zastępuje galwanizację.** Wysoka jakość nałożonej warstwy otwiera nowe możliwości dla producentów z sektora energetycznego, umożliwiając obniżkę kosztów produkcyjnych i jednocześnie ochronę środowiska naturalnego. Dodatkowo farba umożliwia wykonywanie srebrzenia oraz napraw srebrzonych styków na miejscu, bez niepotrzebnego transportu.

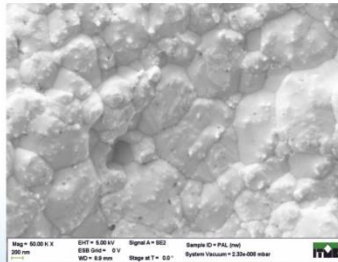
Farby SilverCon do srebrzenia termicznego dostępne są w kilku wariantach:

- FNAL farba niepolarna do srebrzenia aluminium,
- FNCU farba niepolarna do srebrzenia miedzi,
- FPCU farba polarna (wodna) do srebrzenia miedzi.

Aplikacja farb jest prosta (stosujemy aerograf lub pistolet natryskowy), a po ich spieczeniu (przy użyciu palnika lub piec) uzyskujemy warstwę 0,5-20 µm w zależności od ilości użytej farby. Prawidłowo spieczona warstwa ma bardzo dobrą adhezję (m.in. klasa 0 według normy ISO 2409) oraz wysokie przewodnictwo elektryczne i ciepłe (zbliżone do przewodnictwa litego srebra). Farby SilverCon nadają się do długiego przechowywania (do pół roku od daty produkcji).



Warstwa srebra na aluminium
- test adhezji zgodnie
z PN ISO 2409: klasa 0



Obraz SEM spieczonej warstwy
srebra na aluminium

Charakterystyka farby FNCU-SD:

- wysokie przewodnictwo elektryczne oraz ciepłe uzyskanych warstw,
- wysoka adhezja do powierzchni, w tym aluminium
- klasa 0 zgodnie z PN ISO 2409,
- adhezja warstwy przy odrywaniu wg normy ASTM D4541
- średnia siła: 755,23 N, średnie naprężenie: 9,62 MPa,
- adhezja warstwy przy ścinaniu wg normy ASTM D1002
- średnia siła: 3 430,75 N, średnie naprężenie: 3,12 MPa
- warstwy o grubości od 0,5 do 20µm po spieczeniu,
- szeroki zakres temperatury spiekania,
- doskonała stabilność, nadaje się do długiego przechowywania,
- wysoka jakość, trwałość i wydajność.

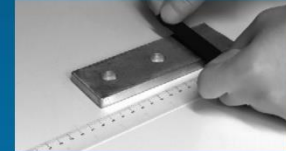
Helioenergia sp. z o.o.
44-238 Czerwionka-Leszczyny,
ul. Rybnicka 68, POLAND

tel.: +48 603 068 423
silvercon@helioenergia.com
www.silvercon.com.pl

Srebrzenie termiczne aluminium i miedzi SilverCon

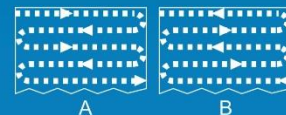
Krok 1. Przygotowanie

Przed нанесieniem farby srebrzona powierzchnia powinna zostać oszlifowana i odtłuszczone. Elementy, które nie będą srebrzone wystarczy zamaskować.



Krok 2. Pokrycie farbą

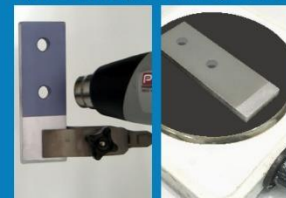
Najlepszą metodą pokrywania powierzchni farbą SilverCon jest aplikacja aerografem, a dla większych powierzchni pistoletem natryskowym.



Podczas malowania podążaj za wskazówką A i B do uzyskania równomiernej warstwy.

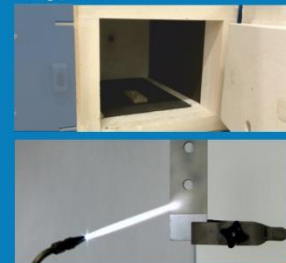
Krok 3. Suszenie

Malowana powierzchnia powinna być wysuszona do uzyskania liliowego koloru.



Krok 4. Spiekanie

Ostatni krok obejmuje spiekanie warstwy. W tym celu powierzchnie podgrzewa się palnikiem lub w piecu do uzyskania białego koloru.



Po ochłodzeniu styk jest gotowy do pracy.

06.09.2016

Załącznik nr 9: List/opinia firmy Helioenergia Sp. z o.o dotyczący wdrożenia technologii.

HELIOENERGIA Sp. z o.o.
Ul. Rybnicka 68, 44-238 Czerwionka-Leszczyń, POLAND
www.helioenergia.com
e-mail: info@helioenergia.com



Opinia

Firma Helioenergia Sp. z o.o. z przyjemnością rekomenduje rozwiązania technologiczne opracowane w ramach projektu „Doktorat Wdrożeniowy” Edycja I przez Pana Radosława Pawłowskiego. W ramach współpracy Politechniki Warszawskiej, firmy Abraxas Jeremiasz Olgierd i Pana Radosława Pawłowskiego powstała kompletna, w pełni przemysłowa metoda wytwarzania powłok srebrowych na elementach łącznikowych szyno-torów prądowych. Z nieukrywaniem zadowoleniem wzięliśmy udział w pełnym wdrożeniu pilotażowym tej technologii. We współpracy z Panem Radosławem Pawłowskim opracowaliśmy projekt inżynierski instalacji pozyskiwania prekursora srebra oraz zespół reaktorów do wytwarzania nanoproszku srebra. Obydwa projekty zbudowano i przeprowadzono rozruch techniczny. Pan Radosław przeprowadził również dostosowanie parametrów tych instalacji do warunków przemysłowej produkcji w naszej firmie. Dodatkowo również zostały opracowane materiały z wyszczególnieniem wszystkich warunków technicznych procesu wytwarzania warstw srebrowych, oraz wewnętrzna norma kontroli jakości warstw srebrowych.

Przeprowadzono pomyślnie pilotażowe próby wytwarzania warstw srebrowych na gotowych, wielkogabarytowych elementach łączeniowych szyn prądowych przy użyciu autorskiej instalacji pieca podajnikowego stanowiącego element składowy całej instalacji do srebrzenia termicznego.

Uważamy, że ta technologia srebrzenia termicznego znajdzie zastosowanie na rynku elektroenergetycznym, oraz deklarujemy dalsze wsparcie w kolejnych etapach rozwijania tej technologii. Wyrażamy swoje zadowolenie z wdrożenia rozwiązań technologicznych w proces produkcyjny naszej firmy.

HELIOENERGIA SP. Z O.O.
Ul. Rybnicka 68
44-238 Czerwionka-Leszczyń
NIP 6423080104
REGON 241101036

Z poważaniem

Wojciech Nikiel
Prezesa Zarządu Helioenergia Sp. z o.o.

Wojciech Nikiel

Wojciech Nikiel
PREZES ZARZĄDU

Kapitał / Share capital: PLN 100'000 KRS/ court register: KRS 0000322815, SR w Gliwicach
NIP / Tax number: PL 6423080104 REGON / Statistical number: 241101036