

OPRACOWANIE TECHNOLOGII WYTWARZANIA KATOD Z UDZIAŁEM TYTANU I MIEDZI DO ROZPYLANIA JONOWEGO W MAGNETRONIE

Przedstawiono przebieg i wyniki prób wytwarzania katod tytanowo miedziowych przeznaczonych na elektrody do rozpylania powłok bakteriobójczych na różnych powierzchniach (stal, szkło itp.) metodą rozpylania jonowego w magnetronie. Przyjęto skład chemiczny katod i opracowano wstępną technologię ich wytapiania w warunkach laboratoryjnych i półprzemysłowych oraz przeprowadzono próby przerobu plastycznego stopów, które dały wynik negatywny. Uzyskanie katod o odpowiedniej jakości zapewniono na drodze bezpośredniego odlewania wymaganego kształtu do form piaskowych.

Słowa kluczowe: stop TiCu, katoda, technologia wytwarzania, odlewanie, własności fizyczne

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF TITANIUM-COPPER CATHODES FOR MAGNETRON ION SPUTTERING

The course and results of attempts to construct titanium-copper cathodes for bactericidal coating on various surfaces (steel, glass, etc.) by ion sputtering in magnetron are presented. Chemical compositions of cathodes were adopted and methods of their initial laboratory and semi-industrial technology of melting were developed, and attempts to carry out plastic deformation of alloys were made, which gave a negative result. Further efforts to obtain cathodes of appropriate quality were assured by casting the desired shape to sand moulds.

Keywords: TiCu alloy, cathode, manufacturing technology, casting, physical properties

1. WPROWADZENIE

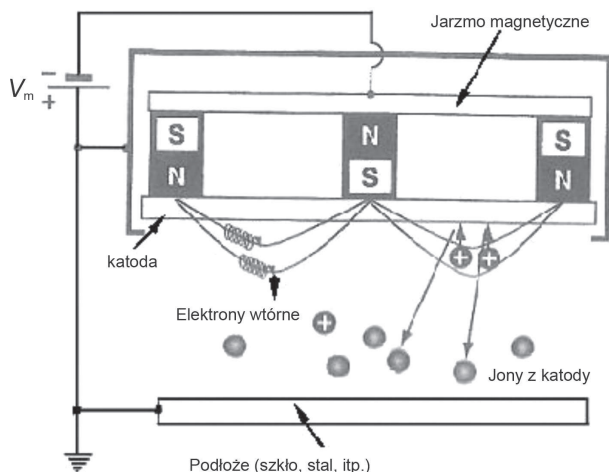
W tradycyjnych ciągach wentylacyjnych szpitali (sale operacyjne itp.) osadza się pył, kurz, zachodzą procesy gnilne i pleśnienia, a także rozwijają się niebezpieczne dla zdrowia bakterie, grzyby i inne mikroorganizmy. Zanieczyszczenia osadzające się w kanałach wentylacyjnych mogą być wychwytywane za pomocą filtrów powietrza, jednakże wymagają one częstych wymian, a w przypadku ich braku nie zabezpieczają dostatecznie pomieszczeń przed wdmuchiwanym skażonym powietrzem. Celem wyeliminowania tych negatywnych zjawisk obecnie kanały wentylacyjne od wewnątrz pokrywa się cienkimi warstwami metalicznymi o właściwościach bioaktywnych i antyseptycznych, między innymi na bazie tytanu i miedzi, a zasysane powietrze z wnętrza kanału poddawane są działaniu promieniowania UVC.

Opracowanie technologii wykonania czystych ciągów wentylacyjnych, wymaga rozwiązania szeregu problemów technicznych. Przede wszystkim należy rozwiązać problem wytwarzania katod, stanowiących wieloskładnikowe stopy metali (z udziałem: tytanu, miedzi, i srebra) o właściwościach fotokatalitycznych, bakteriobójczych i cytotoksycznych.

Katody te będą następnie wykorzystywane w firmie Daglass, w procesie magnetronowego rozpylania jonowego, celem uzyskania jednorodnych i wysoko adhezyjnych warstw. Technologia magnetronowa umożliwi nanoszenie wieloskładnikowych powłok metalicznych o zróżnicowanym składzie, na podłoża z różnych materiałów (szkło, blachy metaliczne, podłoża krzemowe itp.).

Technika magnetronowa należy do grupy technik napyłania jonowego. W komorze reakcyjnej, będącej w stanie wysokiej próżni, znajduje się podłoże (szkło, stal itp.) oraz nanoszony materiał. W trakcie procesu, do reaktora podawany jest gaz (najczęściej argon), który następnie zostaje zjonizowany pod wpływem przyłożonego wysokiego napięcia. Powstałe jony poruszają się w kierunku katody i wybijają z niej atomy, które przemieszczają się w stronę podłoża, na którym się osadzają. Schemat zasady napyłania powłoki w magnetronie przedstawiono na rys. 1.

Głównym celem realizowanej pracy było opracowanie kompleksowej technologii wytwarzania na skalę półprzemysłową katod o zróżnicowanych składach chemicznych, do rozpylania jonowego na przemysłowej linii magnetronowej, na różne podłoża, z końcowym ich



Rys. 1. Schemat działania magnetronu

Fig. 1. Operational diagram of the magnetron

przeznaczonym do budowy systemu ciągów wentylacyjnych o właściwościach bakteriobójczych.

Technologia wytwarzania katod wymaga opracowania technologii w zakresie wytopienia, rafinacji i odlewania w próżniowym piecu indukcyjnym wytopianych stopów metali. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań I etapu pracy, nad wytwarzaniem katod ze stopów TiCu o właściwościach bakteriobójczych.

2. CHARAKTERYSTYKA BADANYCH KATOD

Wiele badań potwierdza działanie bakteriobójcze i cytotoksyczne działanie metali, takich jak: miedź, srebro i złoto. Wykazano, że miedź ma właściwości antybakteryjne i jest w stanie unieszkodliwiać mikroorganizmy patogenne, które zagrażają zdrowiu ludzi.

Badania przeprowadzone w celu sprawdzenia właściwości antybakteryjnych miedzi wykazują, że w przypadku zanieczyszczenia bakteriami powierzchni wykonanych z materiału, którego co najmniej 65% stanowi miedź, w ciągu około dwóch godzin dochodzi do eliminacji 99% tych drobnoustrojów. Stwierdzono, że obecność miedzi w składzie różnego rodzaju powierzchni znajdujących się w placówkach szpitalnych zmniejszyło ryzyko zakażeń o 40,4% [1, 2].

Podobne działanie bakteriobójcze wykazuje srebro, które działa biobójczo zarówno na gronkowce, jak i paciorkowce, co może znacznie wspomagać redukcję zakażeń szpitalnych.

Nanosrebro jest w stanie przyłączyć się do błon komórkowych bakterii i zablokować wytwarzanie przez nie enzymów niezbędnych do rozmnażania i wzrostu [3].

Kolejnym pierwiastkiem wykorzystywanym w technice magnetronowej jest tytan, którego tlenek ma silne właściwości fotokatalizacyjne [4]. Wykorzystując katodę z Ti oraz mieszaninę tlenu i argonu w reaktorze, można nanieść powłokę dwutlenku tytanu TiO_2 na różne powierzchnie tj. tam, gdzie wykorzystuje się właściwości przeciwbakteryjne promieniowania UV do odkażania powierzchni. Działanie tradycyjnych antybakteryjnych powierzchni jest uzależnione od działania światła. W przeciwieństwie do nich, osadzona warstwa TiO_2/Cu

oddziałuje również w nocy, ponieważ stopniowe uwalnianie bakteriobójczych jonów Cu odbywa się także w ciemności, co znacznie poprawia skuteczność dezynfekcji.

W realizowanej pracy [5], do wytwarzania katod wytypowano wieloskładnikowe stopy metali, głównie z udziałem tytanu, miedzi i srebra. Założono kilka wariantów składów chemicznych stopów, z których wytworzone katody będą poddane wielokierunkowym badaniom nad technologią magnetronową, jak również nad oceną skuteczności ich oddziaływania bakteriobójczego.

W pierwszym etapie pracy, do prób wytypowano stopy Ti-Cu o następującym składzie chemicznym (Tab. 1):

Tabela 1. Skład chemiczny katod o właściwościach bakteriobójczych, wytypowanych do badań pierwszym etapie pracy [5]

Table 1. Chemical composition of cathodes with a bactericidal properties selected for the first stage of the study [5]

Lp.	Rodzaj katody	Skład katody, %	
		Ti	Cu
2	Ti Cu	70	30
3	Ti Cu	20	80

3. PRÓBY WYTAPIANIA STOPÓW W LABORATORYJNYM OTWARTYM PIECU INDUKCYJNYM

W pierwszej kolejności przeprowadzono próby pilotażowe wytopienia stopów TiCu w laboratoryjnym piecu indukcyjnym otwartym (PIO), o masie wytopu max 5 kg. Piec, formę i odlany wlewek przedstawiono na rys. 2.

Celem prób wytopienia stopów o określonym składzie chemicznym, było wyznaczenie gęstości stopu w stanie stałym, określenie rozszerzalności objętościowej w czasie przebiegu procesu metalurgicznego oraz wyznaczenie rzeczywistej temperatury likwidus do prób odlewania. Stopy odlewano do formy piaskowej w prostopadłościennych wlewkach o wymiarach 50 x 50 x 90 mm.

Ze względu na istotnie różniące się składem chemicznym stopy, należało spodziewać się bardzo zróżnicowanych właściwości fizycznych stopów, mających wpływ na technologię odlewania. Wynikają one z dużych różnic pomiędzy gęstością miedzi, która wynosi $8,96 \text{ g/cm}^3$ a tytanu $4,51 \text{ g/cm}^3$, jak również temperatury topnienia, która dla miedzi wynosi 1088°C a dla tytanu 1668°C .

Wsad do wytopów laboratoryjnych zestawiono z czystych składników, tak aby osiągnąć końcowy skład chemiczny stopów w zakresie: Ti~20%, Cu~80% oraz Ti~70%, Cu~30%.

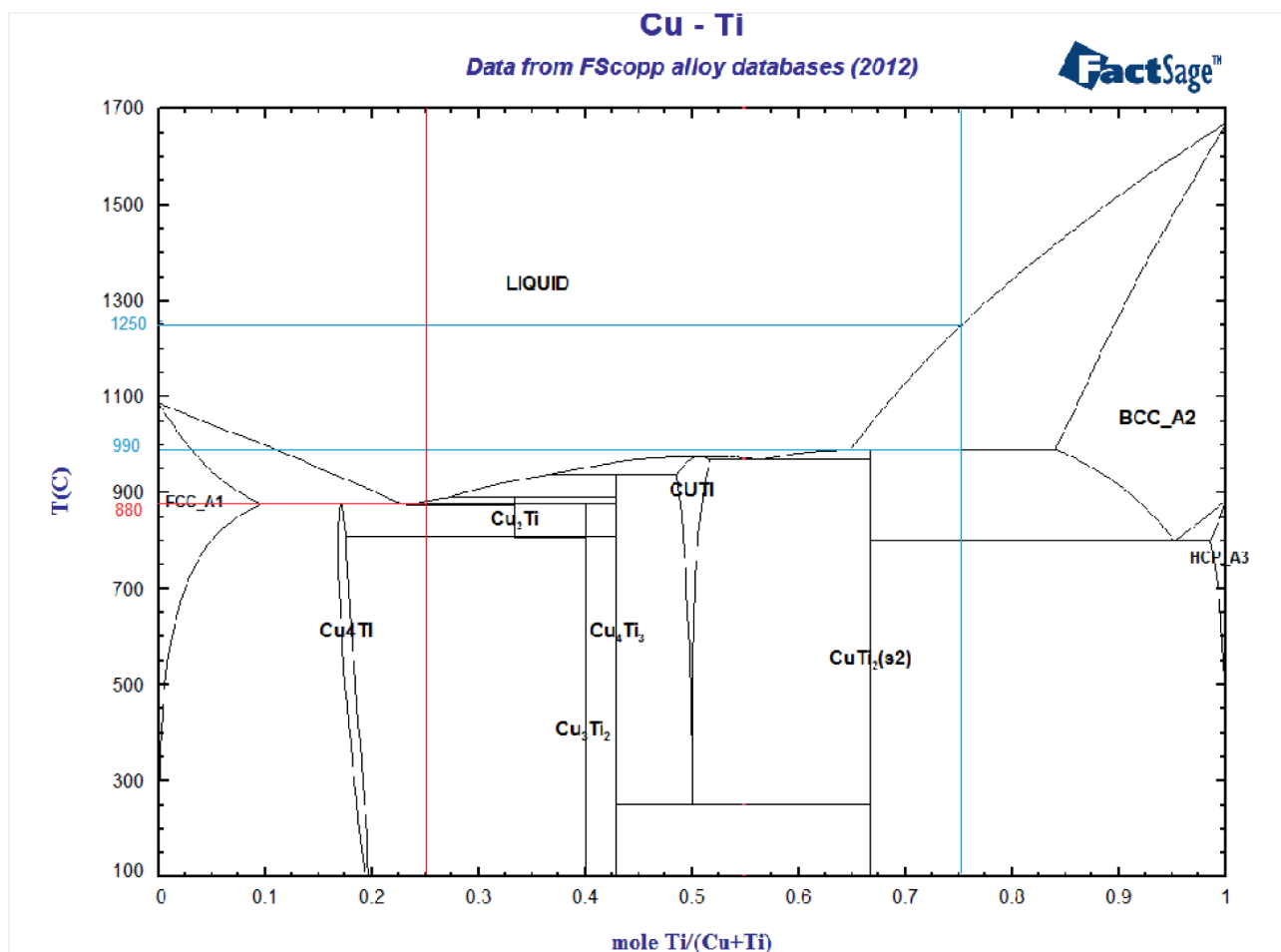
Dla wyznaczenia charakterystyk wysokotemperaturowych wytopianych stopów wykonano analizę termiczną z użyciem analizatora firmy NETZSCH, model STA 449 F3 Jupiter, metodą różnicowej analizy termicznej (DTA), w atmosferze obojętnej.

W celu określenia programu temperaturowego dla analizy termicznej, wyznaczono wstępnie temperaturę likwidus i solidus w oparciu o teoretyczny wykres z bazy danych układów równowagi stopu Ti-Cu, programów FactSage (Rys. 3).



Rys. 2. a) Stanowisko do topienia, b) forma odlewnicza, c) odlew próbny

Fig. 2. a) Alloy melting stand, b) sand mould, c) cast ingot



Rys. 3. Układ równowagi fazowej Cu-Ti z bazy danych FactSage FScopp [5]. Linia czerwona: stop 20% Ti 80% Cu, linia niebieska: stop 70% Ti 30% Cu

Fig. 3. Cu-Ti phase equilibrium system from FactSage FScopp database [5]. Red line: 20%Ti 80%Cu alloy, blue line: 70Ti 30Cu alloy

Tabela 2. Składy chemiczne i temperatury likwidus odlewów próbnych [5]

Table 2. Chemical compositions and liquidus temperatures of pilot melts [5]

Lp.	Nr Wytopu	Zawartość pierwiastków, [%]							Temp. likwidus FactSage °C	Temp. likwidus DTA °C	Masa wlewka kg
		Ti	Cu	Al	Fe	Mn	P	S			
1	281M	16,6	81,3	0,35	1,25	0,30	0,02	0,004	880	927	3,5
2	283M	20,4	77,7	0,38	0,27	0,24	0,02	0,1			3,0
3	286M	21,1	78,2	0,18	0,24	0,12	0,02	0,003			3,0
4	287M	74,8	23,5	1,1	0,24	0,32	0,003	0,002	1250	1015	2,5

Na rys. 3. przedstawiono układ równowagi fazowej Cu-Ti z bazy danych FactSage FScopp.

Badania przeprowadzono dla 2 próbek stopu, zgodnie z wyszczególnionymi poniżej parametrami eksperymentu:

Nośnik próbek: TG/DTA
 Tygiel: Al_2O_3
 Termoelement: Typ S
 Gaz roboczy: Argon o czystości 5,0÷70 ml/min,
 Program temperaturowy: 750÷1250°C, +10 K/min
 1100÷50°C, -10 K/min
 Masa próbki: ~45 mg
 Substancja wzorcowa: pusty tygiel Al_2O_3
 Próbką: stop TiCu
 Czas eksperymentu: 97 min.
 Masa poszczególnych próbek: 45 mg

Po załadowaniu próbki i zamknięciu pieca, wymienia jego atmosferę poprzez wytworzenie próżni, a następnie wprowadzano argon. Czynność tę powtarzano 3-krotnie. Po tej wymianie atmosfery pieca, uruchamiano przepływ argonu i rozpoczynano nagrzewanie pieca wg zadanego programu temperaturowego.

Uzyskane krzywe przedstawiono na rys. 4 [5].

Składy chemiczne odlewów próbnych wraz z temperaturami likwidus przedstawiono w tabeli 2.

Proces metalurgiczny roztapiania oraz odlewania kąpieli metalowej do wlewnic prowadzono w temperaturze 1350°C. Zastosowany stopień przegrzania kąpieli do odlewania okazał się zbyt duży dla stopu Ti20Cu80 i był przyczyną wystąpienia we wlewkach rzadzisz i pęknięć wewnętrznych. Z materiału wlewka wolnego od wad wykonano próbki, na których określono temperaturę likwidus metodą różnicowej analizy termicznej. Ze względu na zbyt małą pojemność pieca nie zaobserwowano w czasie przebiegu procesu metalurgicznego zmiany objętości kąpieli metalowej wytapianych stopów w funkcji temperatury, w przedziale temperatur 1000÷1350°C.

Występowanie różnic pomiędzy teoretycznie wyznaczoną temperaturą likwidus (FactSage), a rzeczywistą temperaturą likwidus określoną metodą DTA dla wytapianych stopów, wymagało weryfikacji w czasie procesu, a wyniki obliczeń temperatur programem FactSage mogły być wykorzystane jedynie jako wartości orientacyjne.

4. WYTWORZENIE KATOD W PRÓŻNIOWYM PIECU INDUKCYJNYM VIM 30

W ramach I etapu pracy wykonano wytopy doświadczalne stopów Ti20Cu80 i Ti70Cu30, z zastosowaniem

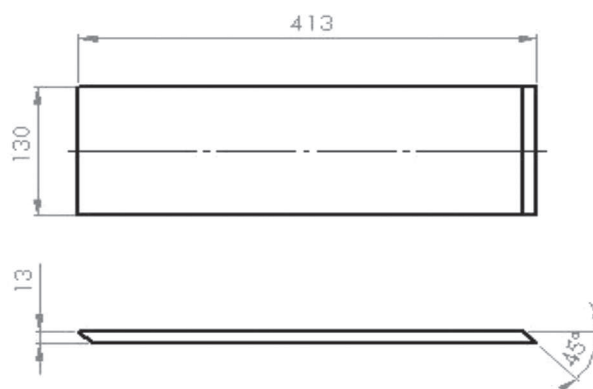
różnych wariantów odlewania stopu do form odlewniczych na płyty, stanowiące segmenty gotowej katody. Warianty odlewania obejmowały zastosowanie różnych wersji konstrukcji formy, ze zróżnicowanym sposobem ich zalewania.

Założono odlewanie płyt o wymiarach: 400 × 130 × 15÷20 mm, które będą „zespolone” w jedną katodę o wymiarach wymaganych do zamontowania w magne-tronie. Wytworzenie 1 katody wymagało wykonania 2 wytopów, z odlaniem 4 płyt do 2 form piaskowych.

Wykonanie wytopów w piecu próżniowym i zastosowanie zalewania metalu do form, w warunkach obniżonego ciśnienia, przy zamkniętej komorze pieca, wymagało zaprojektowania odpowiedniej formy i układu wlewowego. Formy powinny charakteryzować się:

- odpowiednimi gabarytami, dostosowanymi do objętości pieca,
- odpowiednią konstrukcją w rozmieszczeniu odlewów płyt, wraz z nadlewem,
- możliwie dużym uzyskiem odlewów.

W tym celu opracowano dwa rodzaje form odlewniczych, charakteryzujących się różnym przewodnictwem cieplnym, a tym samym o zróżnicowanym przebiegu procesu schładzania odlewu. Szybkość schładzania odlewu ma bowiem wpływ na czas krzepnięcia metalu, jego skurcz, stan naprężeń oraz strukturę odlewu. Do odlewania płyt zaprojektowano i wykonano formę konwencjonalną, z zastosowaniem masy formierskiej na bazie piasku. Opracowano model płyty dla potrzeb pionowej technologii formowania, który pokazano na rys. 5.



Rys. 5. Geometria odlewu płyty

Fig 5. Cast plate geometry

W oparciu o opracowaną geometrię modelu zaprojektowano i wykonano formę odlewniczą z zastosowaniem masy formierskiej na bazie piasku kwarcowego i spoiwa (Rys. 6).



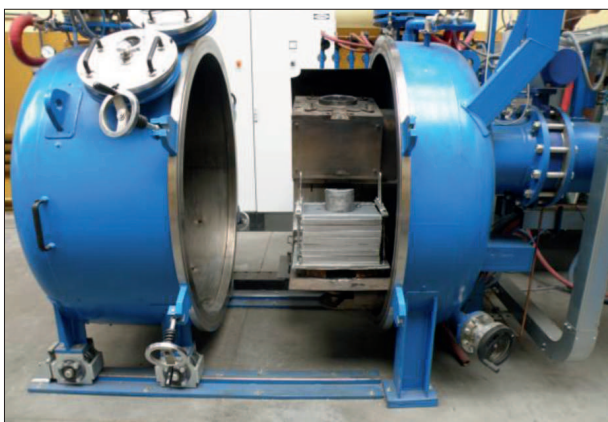
Rys. 6. Forma odlewnicza piaskowa (a) oraz odlewy płyt (b)
Fig. 6. Sand mould (a), plate casts (b)



4.1. TECHNOLOGIA WYTAPIANIA I RAFINACJI STOPU

Wsad do wytopów zestawiono z czystej miedzi, tytanu oraz stopu TiCu w odpowiednich proporcjach. Wsad ładowano do tygla pieca przed rozpoczęciem procesu topienia.

Po załadowaniu tygla, na odlewniczym stole obrotowym w komorze pieca umieszczono wysuszoną formę odlewniczą, dostosowując ułożenie otworu wlewowego formy do rynny odlewniczej tygla (Rys. 7). Formę bezpośrednio przed wstawieniem do pieca wygrzewano w piecu oporowym do temperatury około 150°C.



Rys. 7. Forma ustawiona w piecu do zalania stopem
Fig. 7. Mould set in the furnace for pouring the alloy

Roztapianie wsadu prowadzono w próżni, przy ciśnieniu rzędu 0,5÷0,7 mbara, a następnie do komory pieca wprowadzano argon, dla dokonania pomiaru temperatury. W trakcie procesu odgazowania występowało tworzenie się dużej ilości żużla na powierzchni kąpieli i pyłów w przestrzeni roboczej pieca, co było najprawdopodobniej wynikiem redukcji wyłożenia ogniotrwałego tygla przez składniki kąpieli (tytan). Topienie prowadzono więc w atmosferze argonu, przy ciśnieniu około 300 mbar. Po wyregulowaniu temperatury kąpieli do wymaganej temperatury odlewania, przystępowano do odlewania ciekłego metalu.

4.2. ZALEWANIE FORMY ODLEWNICZEJ

Zalewanie formy odlewniczej piaskowej prowadzono przy zamkniętej komorze pieca, w atmosferze argonu,

przy ciśnieniu około 300 mbar. Zalewanie formy prowadzono w sposób szybki i ciągły, z pełnym zalaniem wlewu głównego.

Studzenie formy przeprowadzono wraz z piecem przez ok. 20 h. Po tym czasie formę usunięto z pieca i przystąpiono do wybijania odlewu z formy.

4.3. WSTĘPNA OCENA JAKOŚCI ODLEWÓW

Po oczyszczeniu odlewów i usunięciu nadlewów część odlanych płyt poddano frezowaniu i szlifowaniu powierzchni.

Próby odlewania stopu Ti20Cu80 przebiegły pomyślnie; masy odlanych płyt dla poszczególnych stopów Ti20Cu80 oraz Ti70Cu30 wynosiły odpowiednio ok. 6,5 i 4 kg. Na rys. 8 pokazano złożenie dwóch odlanych płyt, natomiast cała katoda składa się z czterech takich płyt.

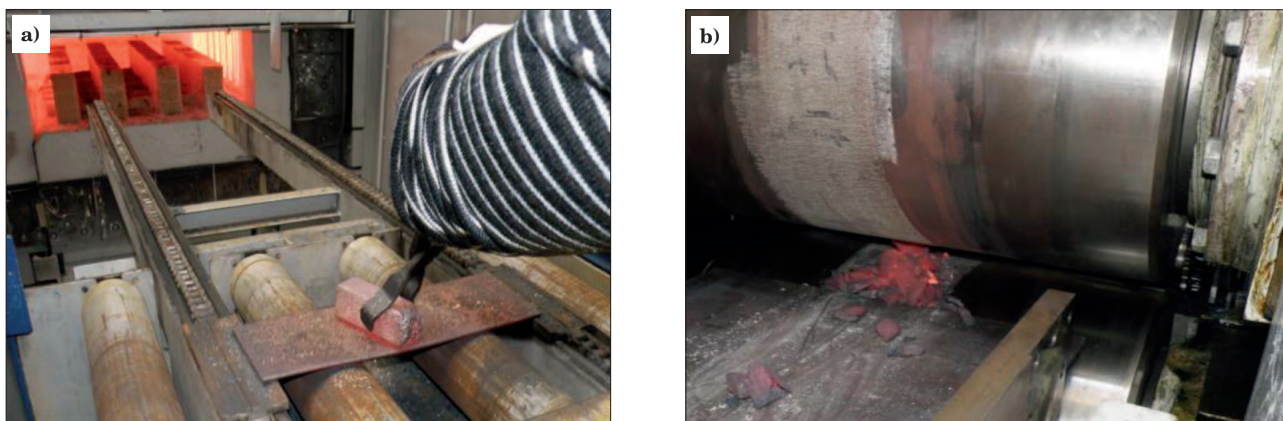


Rys. 8. Połączenie dwóch płyt
Fig. 8. Combination of two plates

W sumie, z pozytywnym skutkiem wykonano po 2 odlewy ze stopu Ti20Cu80 oraz Ti70Cu30, odlane do form piaskowych, które stanowiły materiał na dwie katody do zamontowania w magnetronie. Tak przygotowane płyty, przekazano do dalszych zabiegów w magnetronie w Firmie Daglass.

5. PRÓBY WALCOWANIA STOPU TiCu

W celu określenia możliwości wykonania gotowych – do zamontowania w magnetronie, katod o wymaganych wymiarach, metodą przeróbki plastycznej wlewków odlanych do wlewnicy stalowej, przeprowadzono próby walcowania na gorąco w module LPS/B zainstalowanym w IMŻ.



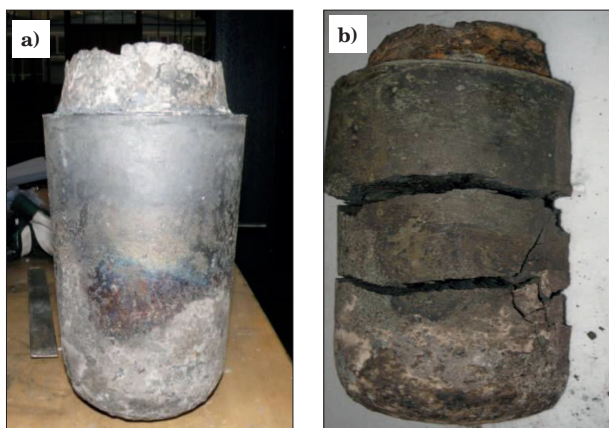
Rys. 9. Próby walcowania wlewków ze stopu Ti20Cu80; a) po wyjęciu z pieca przed włożeniem wlewka między walce, b) po przejściu wlewka między walcami

Fig. 9. Rolling tests of the Ti20Cu80 alloy ingot; a) ingot after removal from heating furnace, b) during rolling operation

Próbie walcowania podano wlewki ze stopu Ti20-Cu80 o masie ok. 3 kg i kształcie pokazanym na rys. 2c. Wlewki przed walcowaniem nagrzewano do temperatury 850°C. Przebieg walcowania pokazano na rys. 9.

Wykonano kilka prób walcowania „małych” wlewków, jednak każdorazowo próba była negatywna, z pękaniem wlewków w trakcie procesu.

Podjęto również próbę walcowania wlewka z tego stopu o masie 26 kg, wytopionego w piecu VIM 30. Próba miała również przebieg negatywny; wlewek popękał w czasie procesu walcowania, co pokazano na rys. 10.



Rys. 10. Próba walcowania wlewka ze stopu Ti20Cu80 o masie 26 kg, a) wlewek przed załadowaniem do pieca grzewczego, b) po przejściu wlewka między walcami

Fig. 10. Rolling test of a 26 kg ingot made of Ti20Cu80 alloy; a) ingot before loading into the heating furnace, b) ingot after rolling

6. PODSUMOWANIE

Przedstawiono wyniki badań wstępnego etapu pracy wykonanej w ramach projektu realizowanego przez firmę Daglass nad wytwarzaniem katod ze stopów TiCu o właściwościach bakteriobójczych, do rozpylania jonowego na przemysłowej linii magnetronowej. Opracowano doświadczalną technologię wytwarzania katod w próżniowym piecu indukcyjnym, z odlewaniem ciekłego metalu do form na płyty stanowiące elementy katod. Opracowano model płyty dla potrzeb pionowej technologii formowania oraz zaprojektowano i wykonano formę konwencjonalną na bazie masy formierskiej z piasku kwarcowego. Przeprowadzono badania przemian fazowych przebiegających w fazie ciekłej i stałej stopów z użyciem programu FactSage, jak również wyznaczono temperatury likwidus i solidus metodą analizy termicznej (DTA). Przeprowadzone próby walcowania stopu TiCu na gotowy wymiar katody do magnetronu dały wynik negatywny.

Wykonane płyty z zastosowaniem technologii odlewania do form, stanowiące elementy gotowych katod przekazano do dalszych badań w magnetronie w Firmie Daglass, celem napylenia powłok bakteriobójczych na różne podłoża.

Praca została wykonana w ramach projektu dofinansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, projekt w ramach Programu Badań Stosowanych, umowa nr PBS3/B9/35/2015.

LITERATURA

1. Szufnarowski K.: Miedź, jej działanie przeciwdrobnoustrojowe, Higiena w placówkach opieki medycznej, red. Dulna G., Lejbrandt E., Tymoczko A., Verlag Dashöfer, Warszawa 2012, I, s. 3–18
2. Michels H.T., Noyce J.O., Keevil C.W.: Effects of temperature and humidity on the efficacy of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* challenged antimicrobial materials containing silver and copper, *Letters in Applied Microbiology* 2009, 49, s. 191–195
3. Morones J.R., Elechiguerra J.L., Camacho A., Holt K., Kouri J.B., Tapia J., Yacaman M.J.: The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology* 2005, 16, s. 2346–2353.
4. Tomaszewski H., Jach K.: Wpływ warunków osadzania cienkich warstw dwutlenku tytanu metodą magnetronowego rozpylania jonowego na ich właściwości, *Materiały Ceramiczne (Ceramic Materials)*, 2012, t. 64, nr 1, s. 11–21
5. Bulkowski L., Galisz U., Pogorzałek J., Wozniak D., Żak A.: Opracowanie technologii wytapiania i odlewania oraz przerobu plastycznego katod na bazie tytanu o zróżnicowanym składzie chemicznym z przeznaczeniem do rozpylania jonowego. Sprawozdanie IMŻ nr PB 0007-01/BS/ nie publikowane z grudnia 2015 r.