

## TECHNOLOGIA WYTWARZANIA KATOD PRZEZNACZONYCH DO NAPYLANIA POWŁOK BAKTERIOBÓJCZYCH NA POWIERZCHNIACH SZKLANYCH

### TECHNOLOGY FOR THE MANUFACTURE OF CATHODES INTENDED FOR SPRAYING BACTERICIDAL COATINGS ON GLASS SURFACES

Przedstawiono przebieg i wyniki badań wytwarzania katod przeznaczonych do napyłania powłok bakteriobójczych na powierzchniach szklanych w przemysłowej linii magnetronowej w firmie D.A. Glass. Opracowano innowacyjną, kompleksową technologię wytwarzania różnych rodzajów katod z wykorzystaniem próżniowego pieca indukcyjnego. Wykonano symulacje numeryczne przemian fazowych przebiegających w fazie ciekłej i stałej w czasie stygnięcia i krzepnięcia stopów, z użyciem programu FactSage, jak również wyznaczono temperatury likwidus i solidus metodą analizy termicznej (DTA). Katody wykonano metodą odlewania płyt stanowiących elementy gotowych katod.

Przeprowadzono badania makrosegregacji strefowej w odlewie płyty, które wykazały, że odlane płyty charakteryzowały się dużą jednorodnością w całej objętości. Składy chemiczne wykonanych katod odpowiadały składom wymaganym, jak również ich jakość spełniała wymagania do zamontowania w magnetronie, co świadczy o prawidłowości opracowanych technologii ich wytwarzania.

Napyłone w urządzeniu magnetronowym warstwy na szkle poddano badaniom mikrobiologicznym, dla określenia właściwości bakteriobójczych (biobójczych) szkła. Wstępne wyniki tych badań wykazały, że najlepszymi właściwościami bakteriobójczymi charakteryzowały się katody na bazie mosiądzu i brązu typu: Cu90Sn10, Cu90Zn10, Cu80Zn10Al10, Cu80Ti20 i Cu65Ni18Zn17. Warstwy wytworzone na szkle z wykorzystaniem tych katod wykazały zdolność dezaktywacji testowanych szczepów mikroorganizmów z eliminacją wzrostu bakterii włącznie. Dla dalszej poprawy tych właściwości dokonano modyfikacji składów katod na bazie miedzi ze zróżnicowanymi dodatkami cyny i tytanu oraz z dodatkami pierwiastków metali ziem rzadkich: ceru i lantanu, które będą poddane napyłaniu warstw w magnetronie oraz badaniom mikrobiologicznym w ramach kolejnych etapów projektu.

**Słowa kluczowe:** stopy wieloskładnikowe, właściwości fizyczne, katody, technologia wytwarzania, technologia magnetronowa, badania mikrobiologiczne, szkła biobójcze

#### 1. WPROWADZENIE

Szkło obok betonu i stali jest najpopularniejszym materiałem używanym we współczesnej architekturze. Poprawa

The paper presents the course and results of research into the production of cathodes for sputtering bactericidal coatings on glass surfaces in an industrial magnetron line at D.A. Glass. The study included the development of an innovative and comprehensive technology for producing various types of cathodes using a vacuum induction furnace. FactSage software was used for numerical simulations of phase transformations in the liquid and solid phase during the cooling and solidification of alloys, and the liquidus and solidus temperatures were determined using the thermal analysis method (DTA). The cathodes were made by casting plates that are components of ready-made cathodes.

Zonal macrosegregation tests were carried out in the plate casting, which showed that the cast plates were characterised by high homogeneity in the entire volume. The chemical compositions of the cathodes corresponded to the required compositions, and their quality met the requirements for installation in a magnetron, which proves the correctness of the developed technologies of their production.

The layers on the glass, sputtered in a magnetron device, were subjected to microbiological tests to determine the bactericidal (biocidal) properties of the glass. Preliminary results of these studies showed that the cathodes based on brass and bronze of the following type exhibited the best bactericidal properties: Cu90Sn10, Cu90Zn10, Cu80Zn10Al10, Cu80Ti20 and Cu65Ni18Zn17. The layers produced on the glass with the use of these cathodes exhibited the ability to deactivate the tested strains of microorganisms, including the elimination of bacterial growth. To further improve these properties, the composition of copper-based cathodes with various additions of tin and titanium, and with the addition of the following rare earth elements: cerium and lanthanum, which will be subjected to layer sputtering in the magnetron and microbiological tests as part of the next stages of the project, was modified.

**Keywords:** multi-component alloys, physical properties, cathodes, manufacturing technology, magnetron technology, microbiological tests, biocidal glasses

#### 1. INTRODUCTION

Glass, next to concrete and steel, is the most popular material used in contemporary architecture. Improving the

właściwości szkła poprzez powłoki eliminujące bakterie i grzyby pozwoli poszerzyć zakres jego zastosowań.

Głównym celem realizowanego projektu jest opracowanie szkła z dodatkową funkcją dezaktywacji drobnoustrojów chorobotwórczych, tj. bakterii oraz grzybów. Funkcja ta będzie uzyskana dzięki wykorzystaniu wysokopróżniowej techniki napyłania warstw przy użyciu magnetronu. Zasadniczą cechą wytworzonego produktu będzie działanie biobójcze, tj. napyłone na szkło warstwy metaliczne mają docelowo zapewnić efekt biobójczy lub biostatyczny zarówno w obecności światła widzialnego, jak i w ciemności. Ze względu na projektowane funkcje napyłonego szkła produkt znajdzie zastosowanie wszędzie tam, gdzie konieczne jest zachowanie restrykcyjnych wymogów w zakresie czystości i higieny, ale również w standardowych aplikacjach użytkowych.

Opracowanie technologii wykonania szkła biobójczego wymagało rozwiązania szeregu problemów technicznych i technologicznych. Przede wszystkim należało opracować technologię wytwarzania katod stanowiących wieloskładnikowe stopy metali o właściwościach fotokatalitycznych, bakteriobójczych i cytotoksycznych.

Katody te były następnie wykorzystywane w procesie magnetronowego rozpylania jonowego celem uzyskania jednorodnych i wysoko adhezyjnych warstw na szkło.

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.

Na rys. 2 przedstawiono przykładową katodę stopową przygotowaną do montażu w magnetronie, natomiast na rys. 3 katodę z typowym śladem kierunku działania pola elektromagnetycznego.

properties of glass through coatings that eliminate bacteria and fungi will allow for a wider range of applications.

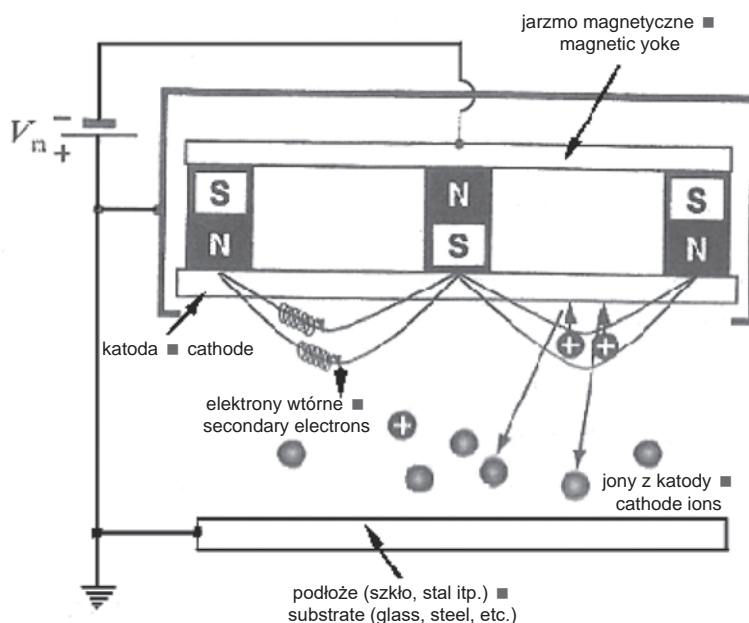
The main purpose of the project is to develop glass with the additional function of deactivating pathogenic microorganisms, i.e. bacteria and fungi. This function will be achieved by using the high-vacuum technique of sputtering layers using a magnetron. The main feature of the manufactured product will be the biocidal effect, i.e. the metallic layers sprayed on the glass are to ultimately provide a biocidal or biostatic effect both in the presence of visible light and in the dark. Due to the designed functions of the coated glass, the product will be used wherever it is necessary to maintain strict requirements in terms of cleanliness and hygiene, but also in standard utility applications.

The development of the technology of biocidal glass production required solving a number of technical and technological problems. First of all, it was necessary to develop a technology for the production of cathodes, which are multi-component metal alloys with photocatalytic, bactericidal and cytotoxic properties.

These cathodes were then used in the magnetron ion sputtering process to obtain homogeneous and highly adhesive layers on the glass.

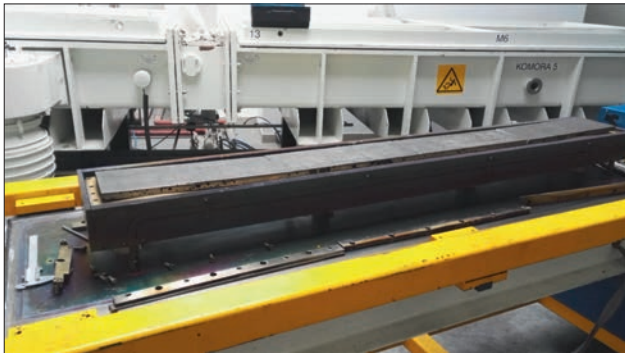
The magnetron method is one of ion sputtering methods. The high-vacuum reactor chamber contains the substrate (glass, steel, etc.) and the material to be applied. During the process, gas (usually argon) is fed to the reactor, which is then ionised by the applied high voltage. The formed ions move toward the cathode and eject atoms from it, which move toward the substrate on which they are deposited. A diagram of the magnetron coating sputtering principle is presented in Fig. 1.

Fig. 2 shows an example of an alloy cathode prepared for mounting in a magnetron, while Fig. 3 shows a cathode with a typical trace of the direction of the electromagnetic field.



Rys. 1. Schemat działania magnetronu

Fig. 1. Functional diagram of the magnetron



Rys. 2. Katoda stopowa przygotowana do montażu w magnetronie  
Fig. 2. Alloy cathode prepared for installation in a magnetron

Główne zagadnienia technologiczne, kluczowe dla projektu, koncentrują się na opracowaniu innowacyjnej kompleksowej technologii wytwarzania na skalę półprzemysłową katod, które będą wykorzystane w badaniach nad uzyskiwaniem różnego rodzaju powłok o właściwościach biobójczych na powierzchniach szklanych, w zakresie nanotechnologii cienkich warstw metalicznych i tlenkowych realizowanej na wysokowydajnej, przemysłowej linii magnetronowej.

Innowacyjna technologia wytwarzania katod wymagała opracowania szczegółowych technologii w zakresie wytapiania, rafinacji i odlewania do form odlewniczych lub we wlewki wieloskładnikowych stopów metali z udziałem takich składników jak: miedź, tytan, żelazo, niob, cynk, cyna, kobalt, nikiel oraz innych metali o właściwościach biobójczych. W przypadku stopów podatnych do przeróbki plastycznej została również opracowana technologia walcowania na gorąco na prototypowe katody, zapewniając uzyskanie wyrobu bez wad powierzchniowych i o jednorodnej mikrostrukturze [1–3].

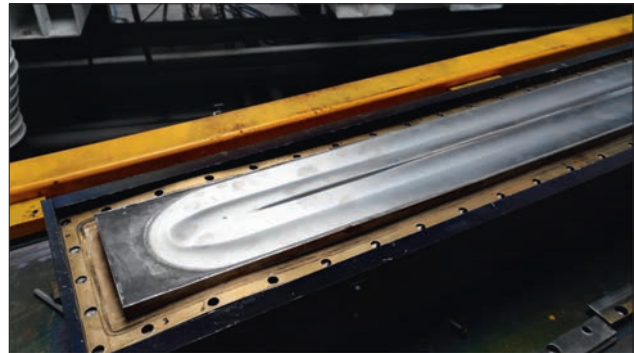
## 2. ASORTYMENT KATOD

Przy wyborze asortymentu katod kierowano się przede wszystkim ich właściwościami bakterioobójczymi, możliwościami zastosowania w magnetronie, a także możliwościami techniczno-technologicznymi ich wytworzenia.

Założono, że kluczowa innowacyjność produktu – szkła, wytworzonego w ramach projektu, czyli biobójczość, będzie wynikać z łączonego efektu biobójczego pochodzącego od miedzi oraz w wyniku fotokatalitycznych reakcji zachodzących na tlenku tytanu, który jest głównym składnikiem powłok. Powłoki są monowarstwowe o zróżnicowanym składzie (ograniczenie cykli napyleń oddzielnych warstw, czasu wykonania).

W realizowanym projekcie badania koncentrowały się na otrzymaniu powłok z 3 grup katod doświadczalnych oraz 4. grupy katod o zmodyfikowanych składach w oparciu o wyniki badań mikrobiologicznych (łącznie 19 typów katod):

**Grupa 1.** Stopy tytanu (Ti 80%) z miedzią (Cu 10÷20%) z domieszkami metali d-elektronowych (Fe, Nb, Co, Ni, Mn w ilości 5÷10% dla każdego metalu z osobna). Powłoki przewidziane są do uzyskania efektu biobójczego w ciemności (efekt pochodzący od miedzi) oraz w świetle widzialnym dzięki domieszkom metali przejściowych, które przesuwają pasmo absorpcji  $TiO_2$  w kierunku światła z zakresu



Rys. 3. Katoda tytanowa z typowym śladem kierunku działania pola elektromagnetycznego  
Fig. 3. Titanium cathode with a typical trace of the electromagnetic field direction

The main technological issues, key to the project, focus on the development of an innovative comprehensive technology for the production of cathodes on a semi-industrial scale, which will be used in research on obtaining various types of coatings with biocidal properties on glass surfaces, in the field of nanotechnology of thin metallic and oxide layers implemented on a high-performance industrial magnetron line.

The innovative technology of cathode production required the development of detailed technologies in the field of smelting, refining and casting for foundry moulds or ingots of multi-component metal alloys with the use of components such as: copper, titanium, iron, niobium, zinc, tin, cobalt, nickel, and other metals with biocidal properties. In the case of alloys susceptible to plastic working, the technology of hot rolling for prototype cathodes was also developed, ensuring a product without surface defects and with a homogeneous microstructure [1–3].

## 2. CATHODE RANGE

When choosing the range of cathodes, the main factors were their bactericidal properties, the possibility of using them in a magnetron, as well as the technical and technological possibilities of their production.

It was assumed that the key innovation of the product – glass produced as part of the project, i.e. biocidal effect, will result from the combined biocidal effect of copper and the photocatalytic reactions taking place on titanium oxide, which is the main component of the coatings. The coatings are monolayered with different compositions (limiting the cycles of sputtering separate layers, time of execution).

In the project, the research focused on obtaining coatings from 3 groups of experimental cathodes and the 4th group of cathodes with modified compositions based on the results of microbiological tests (19 types of cathodes in total):

**Group 1.** Titanium alloys (Ti 80%) with copper (Cu 10÷20%) with d-electron metal additives (Fe, Nb, Co, Ni, Mn in the amount of 5–10% for each metal individually).

The coatings are intended to achieve a biocidal effect in the dark (effect originating from copper) and in visible light thanks to the admixtures of transition metals, which shift the  $TiO_2$  absorption band toward visible light and ena-

Tabela 1. Zmodyfikowane składki stopów na katody

Table 1. Modified compositions of alloys for cathodes

Grupa ■ Group	Proponowany skład stopu na katody w % ■ Proposed composition of alloy for cathodes in %
Grupa 1 ■ Group 1	Ti80% + Cu15% + Fe5% Ti80% + Cu15% + Nb5% Ti80% + Cu15% + Co5% Ti80% + Cu15% + Ni5% Ti80% + Cu15% + Mn5% Ti20% + Cu80% Ti40% + Cu60%
Grupa 2 ■ Group 2	Cu70% + Zn25% + Ni5% Cu65% + Zn17% + Ni18%
Grupa 3 ■ Group 3	Cu90% + Zn10% Cu80% + Zn10% + Fe10% Cu80% + Zn10% + Al10% Cu90% + Sn10% Cu80% + Ni10% + Fe5% + Mn5% Cu81% + Ni5% + Fe4% + Al10%
Grupa 4 ■ Group 4	Cu95% + Sn5% Cu94% + (Ce+La)6% Cu84% + Sn 10% + (Ce+La)6% Cu80% + Sn5% + Ti15%

Vis i umożliwiają jego wykorzystanie w reakcjach fotokatalitycznych – aktywne formy tlenu generowane na  $TiO_2$  modyfikowanym związkami miedzi dezaktywują patogeny.

**Grupa 2.** Katody oparte na „nowym srebrze”, czyli stopie miedzi (Cu 65%), niklu (Ni 18% lub 5%) i cynku (Zn 17% lub 25%). Powłoki przewidziane są do uzyskania efektu biobójczego w ciemności. Każdy ze składników z osobna: miedź, nikiel oraz cynk wykazuje działanie biobójcze.

**Grupa 3.** Modyfikacje mosiądzów (Cu 80÷90%, Zn 10% i ewentualnie Fe 10% lub Al 10% i brązu typu Cu 90%, Sn 10%). Do grupy tej dołączono brązy 4-składnikowe, tj. brąz niklowo-aluminiowy oraz brąz niklowo-manganowy z dodatkami żelaza. Powłoki przewidziane są do uzyskania efektu biobójczego w ciemności. Wybór mosiądzów i brązów podyktowany był faktem bakteriobójczego działania miedzi, będącej głównym składnikiem tychże stopów.

**Grupa 4.** Rozszerzenie rodzajów katod z grupy mosiądzów i brązów o zmodyfikowanych składach chemicznych polegające na zastosowaniu miedzi jako składnika podstawowego ze zróżnicowanymi dodatkami cyny i tytanu oraz z dodatkami pierwiastków metali ziem rzadkich, w tym głównie ceru i lantanu.

W oparciu o te grupy katod wytypowano zmodyfikowane składki stopów na katody, które podano w tabeli 1.

### 3. BADANIA SYMULACYJNE

Celem symulacji było określenie temperatur krzepnięcia stopów oraz identyfikacja faz powstających w wyniku tego procesu, przy użyciu programu termochemicznego FactSage 7.2. Symulacje numeryczne przeprowadzono dla wybranych układów metali. Poniżej przedstawiono wyniki przykładowych symulacji dla wybranych rodzajów stopów.

#### Stop Cu90% + Zn10%

Symulacje procesu krzepnięcia stopu o składzie Cu90% + Zn10% przedstawiono na rysunku 4.

#### Stop Cu 80% + Sn 5% + Ti 15%

Wyniki symulacji procesu krzepnięcia stopu Cu80% + Sn5% + Ti15% przedstawiono na rysunku 5. Stop o podanym wyżej składzie chemicznym zaczyna krzepnąć w tem-

ple its use in photocatalytic reactions – active oxygen forms generated on  $TiO_2$  modified with copper compounds inactivate pathogens.

**Group 2.** Cathodes based on nickel silver, i.e. an alloy of copper (Cu65%), nickel (Ni18% or 5%) and zinc (Zn17% or 25%). The coatings are to achieve a biocidal effect in darkness. Each of the components separately: copper, nickel and zinc, has a biocidal effect.

**Group 3.** Modifications of brass (Cu 80÷90%, Zn10% and possibly Fe10% or Al 10% and bronze Cu90%, Sn10%). This group included 4-component bronzes, i.e. nickel-aluminium bronze and nickel-manganese bronze with iron additives. The coatings are to achieve a biocidal effect in darkness. Brass and bronze were selected due to the bactericidal effect of copper, which is the main component of these alloys.

**Group 4.** Extension of the types of cathodes from the group of brasses and bronzes with modified chemical compositions, consisting in the use of copper as the basic component with various additions of tin and titanium and with additions of rare earth metals, mainly cerium and lanthanum.

Based on these cathode groups, the modified cathode alloy compositions were selected, which are given in Table 1.

### 3. SIMULATION TESTS

The purpose of the simulation was to determine the solidification points of the alloys and to identify the phases resulting from this process using the FactSage 7.2 thermochemical program. The numerical simulations were carried out for selected metal systems. The results of exemplary simulations for selected types of alloys are presented below.

#### Cu90% + Zn10% alloy

Simulations of the solidification process of the alloy with composition Cu90% + Zn10% are shown in Figure 4.

#### Cu 80% + Sn 5% + Ti 15% alloy

The results of the solidification process for alloy Cu80% + Sn5% + Ti15% are presented in Figure 5. The alloy with the

peraturze 1054°C, a temperatura solidusu wynosi około 880°C.

**Stop Cu 90% + Sn 10%**

Wyniki symulacji procesu krzepnięcia stopu o składzie Cu90% + Sn10% przedstawiono na rysunku 6. Symulację wykonano z wykorzystaniem modułu obliczeniowego Equilib i bazy danych FSstel programu FactSage.

W wyniku przeprowadzonej symulacji obliczono temperatury likwidus i solidus i wynoszą one dla badanego stopu:  $T_L \cong 997^\circ\text{C}$ ,  $T_S \cong 827^\circ\text{C}$ .

Wykonano również analizę termiczną DTA próbek stopów z wykorzystaniem analizatora firmy NETZCH model STA449F3 Jupiter celem wyznaczenia charakterystyk wysokotemperaturowych.

Na rysunku 7 zaprezentowano wyniki eksperymentu, tj. zmiany sygnału DTA w zależności od temperatury w zadanych zakresach temperatur, dla próbki stopu o składzie Cu 90% + Zn 10%.

chemical composition above begins to solidify at 1054°C, and the solidus temperature is approx. 880°C.

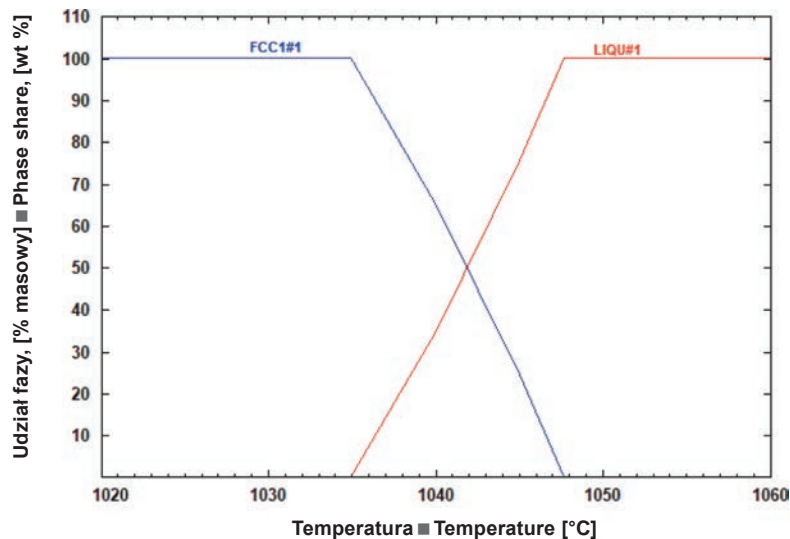
**Cu 90% + Sn 10% alloy**

The results of the simulations of the solidification process of the alloy with composition Cu90% + Sn10% are shown in Figure 6. The simulation was carried out using the Equilib calculation module and the FactSage FSstel database.

As a result of the simulation, liquidus and solidus temperatures were calculated and for the tested alloy they are:  $T_L \cong 997^\circ\text{C}$ ,  $T_S \cong 827^\circ\text{C}$ .

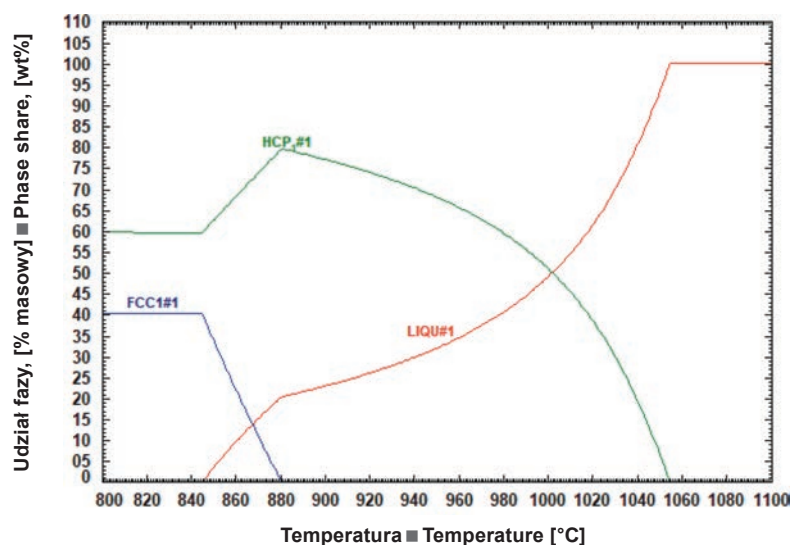
DTA thermal analysis of alloy samples was also performed with the use of a NETZCH STA449F3 Jupiter analyser in order to determine high-temperature characteristics.

Figure 7 shows the results of the experiment, i.e. changes in the DTA signal depending on the temperature in the given temperature ranges, for an alloy sample with the composition of Cu 90% + Zn 10%.



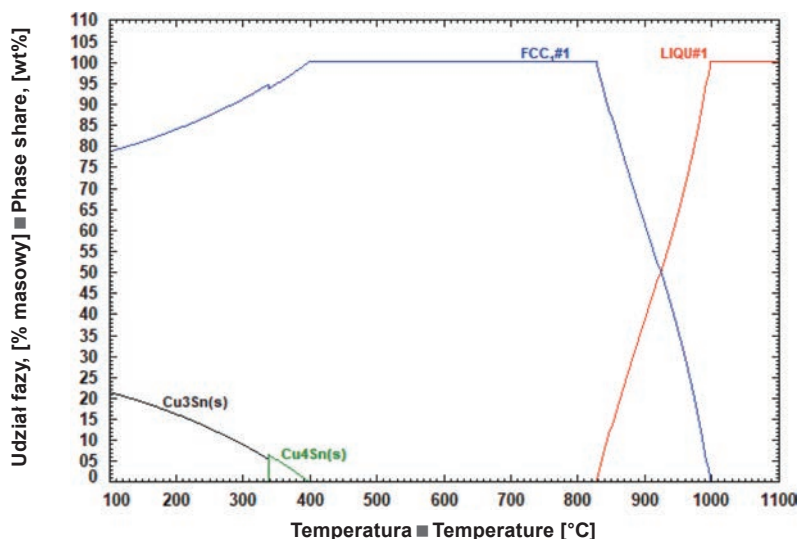
Rys. 4. Przebieg krzepnięcia stopu o składzie Cu90% + Zn10%. Wyznaczone temperatury: likwidus  $T_L = 1047,6^\circ\text{C}$ , solidus  $T_S = 1034,9^\circ\text{C}$

Fig. 4. Solidification course for alloy with composition Cu90% + Zn10%. Determined temperatures: liquidus  $T_L = 1047.6^\circ\text{C}$ , solidus  $T_S = 1034.9^\circ\text{C}$



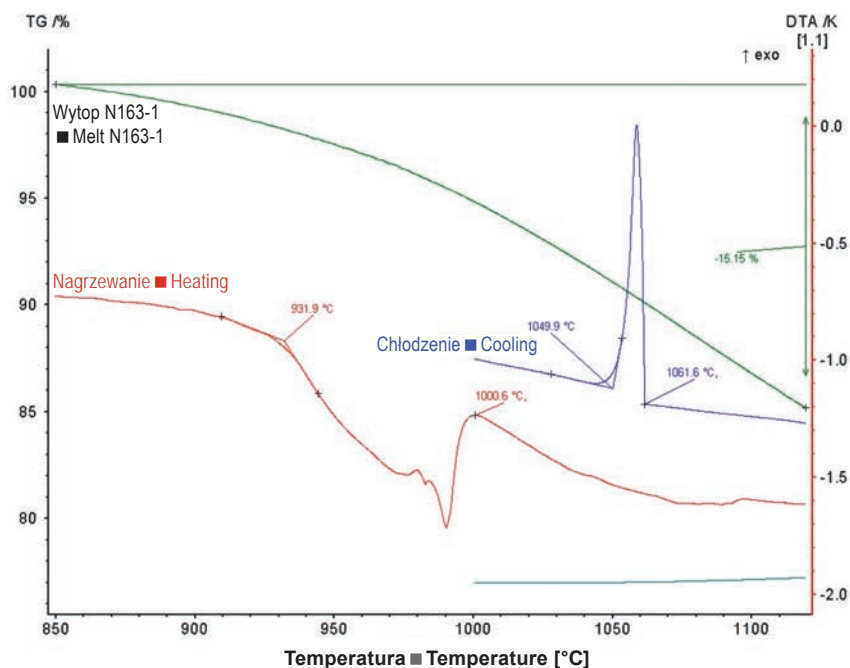
Rys. 5. Przebieg krzepnięcia stopu o składzie chemicznym Cu80% + Sn5% + Ti15%;  $T_L = 1054^\circ\text{C}$ ,  $T_S = 880^\circ\text{C}$

Fig. 5. Solidification course for alloy with chemical composition Cu80% + Sn5% + Ti15%;  $T_L = 1054^\circ\text{C}$ ,  $T_S = 880^\circ\text{C}$



Rys. 6. Przebieg krzepnięcia stopu Cu90% + Sn10%; FCC1#1 – roztwór stały Cu-Sn krystalizujący w układzie regularnym ściennie centrowanym,  $T_L = 997^\circ\text{C}$ ,  $T_S = 827^\circ\text{C}$

Fig. 6. Solidification course for the Cu90% + Sn10% alloy; FCC1#1 – Cu-Sn solid solution crystallising in a face-centred cubic system,  $T_L = 997^\circ\text{C}$ ,  $T_S = 827^\circ\text{C}$



Rys. 7. Wynik termicznej analizy różnicowej (DTA) podczas ogrzewania i chłodzenia próbki stopu Cu90% + Zn10% według zadanego programu temperaturowego w zakresie temperatur 850–1150°C

Fig. 7. Result of differential thermal analysis (DTA) during heating and cooling of the Cu90% + Zn10% alloy sample according to the preset temperature programme in the temperature range of 850–1150°C

Z analizy wyników nagrzewania próbki tego stopu z szybkością 10 K/min, przedstawionych w postaci krzywych na rys. 7 wynika, że początek roztopiania następuje w temperaturze 931,9°C, po przekroczeniu której występuje równocześnie faza ciekła oraz faza stała. Krzywa ujawnia przebieg reakcji – przemiany endotermicznej z pikiem w temperaturze około 990°C. Dalsze nagrzewanie powoduje całkowite roztopienie próbki stopu w temperaturze 1000,6°C (temperatura likwidusu).

Głównym celem wykonanych symulacji i analiz było określenie temperatur początku (likwidus) i końca procesu krzepnięcia (solidus) badanego stopu. Poniżej, w tabeli 2 przedstawiono wyniki obliczeń programu FactSage i wyniki termicznej analizy różnicowej (DTA).

The analysis of the results of heating a sample of this alloy at a rate of 10 K/min, presented in the form of curves in Fig. 7, shows that the beginning of melting takes place at 931.9°C; when exceeded, the liquid phase and the solid phase occur simultaneously. The curve reveals the course of the reaction – endothermic transformation with a peak at approx. 990°C. Further heating causes complete melting of the alloy sample at 1000.6°C (liquidus temperature).

The main purpose of the simulations and analyses was to determine the temperatures of the beginning (liquidus) and the end (solidus) of the solidification process of the tested alloy. Table 2 below shows the results of the FactSage program calculations and the results of differential thermal analysis (DTA).

Tabela 2. Zestawienie wyników obliczeń programu Fact Sage i wyniki zmiany termicznej analizy różnicowej (DTA) w °C dla badanych stopów  
 Table 2. Results of Fact Sage calculations and results of change in differential thermal analysis (DTA) in °C for tested alloys

Lp. ■ No.	Rodzaj stopu ■ Alloy type	FactSage		DTA	
		likwidus	solidus	likwidus	solidus
1	Ti80% + Cu15% + Fe5%	1490,8	1389,1	1472,1	1397,7
2	Ti80% + Cu15% + Nb5%	1584,5	1524,9	1478,0	1375,1
3	Ti80% + Cu10% + Fe10%	1447,7	1304,7	–	–
4	Ti80% + Cu15% + Ni5%	1483,6	1285,9	1464,6	1299,8
5	Ti80% + Cu15% + Mn5%	1510,6	1406,2	1438,5	1342,9
6	Ti80% + Cu15% + Co5%	1479,7	1284,9	1489,7	1381,2
7	Cu80% + Ti20%	880,0	878,0	926,9	861,9
8	Cu80% + Fe5% + Ni10% + Mn5%	1186,1	1087,3	1157,3	1018,9
9	Cu81% + Al10% + Ni5% + Fe4%	1128,0	1034,0	1081,5	1036,9

Wyznaczone temperatury likwidus mają istotne znaczenie dla ustalenia technologii, procesu wytapiania i odlewania wymienionych stopów. Można stwierdzić, że wyniki temperatur likwidus obliczone programem FactSage w większości były wyższe (w granicach od 1 do 7%) niż wyznaczone eksperymentalnie analizą różnicową DTA. Również wyniki temperatur solidus obliczone programem FactSage wskazują, że różnica między temperaturą likwidus a solidus jest większa niż wskazują na to badania DTA. Do realizacji wytopów przyjęto wartości temperatur wyznaczone metodą DTA.

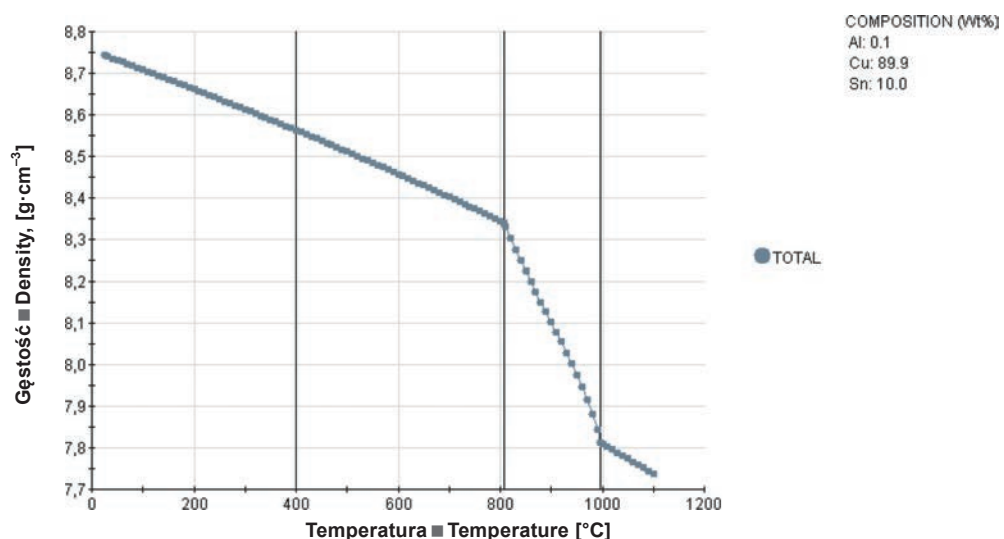
#### 4. SYMULACJE NUMERYCZNE WŁAŚCIWOŚCI TERMOFIZYCZNYCH STOPÓW NA BAZIE MIEDZI

Obliczenia właściwości termofizycznych stopów przeprowadzono z wykorzystaniem programu JMatPro. W ramach wykonanej symulacji wyznaczono zmiany takich parametrów jak: gęstość stopów, udział fazy stałej i zmiany lepkości fazy ciekłej w funkcji temperatury, dla badanego rodzaju stopu. Na rys. 8–10 przedstawiono zmiany poszczególnych właściwości dla przykładowego stopu Cu90% + Sn10%.

The determined liquidus temperatures are important for determining the technology, smelting and casting process of the above-mentioned alloys. It can be concluded that the liquidus temperature results calculated by the FactSage program were mostly higher (in the range from 1 to 7%) than those determined experimentally using differential analysis DTA. Also, the solidus temperature results calculated using the FactSage program indicate that the difference between the liquidus and solidus temperatures is greater than indicated by DTA. Temperature values determined using the DTA method were used for smelting.

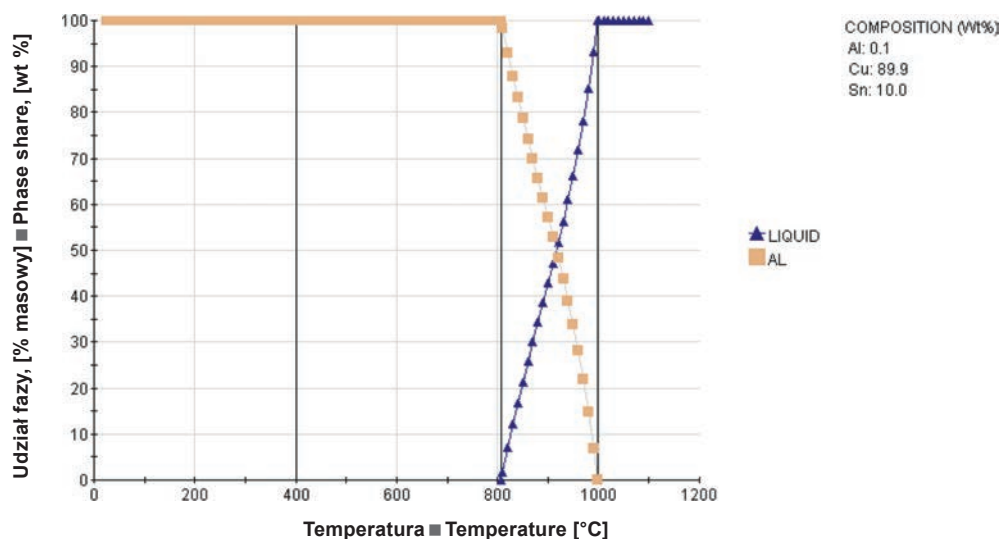
#### 4. NUMERICAL SIMULATIONS OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF COPPER-BASED ALLOYS

The calculation of thermophysical properties of the alloys was performed with the use of the JMatPro program. The simulation included the determination of changes of parameters such as: alloy density, solid phase volume fraction and changes of liquid phase viscosity as a function of temperature for the tested alloy type. Figures 8–10 show changes in individual properties for the exemplary alloy Cu90% + Sn10%.



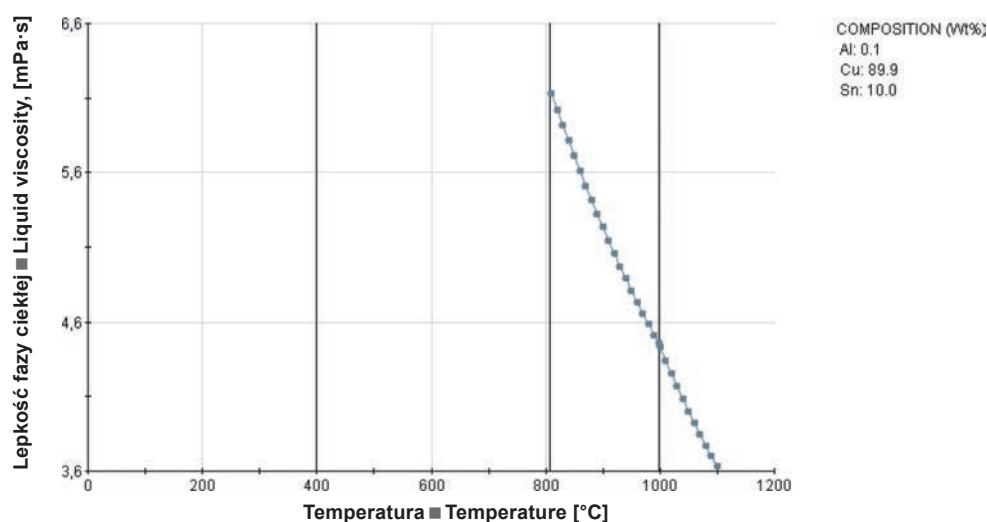
Rys. 8. Zmiana gęstości stopu Cu90% + Sn10% w funkcji temperatury

Fig. 8. Change in the Cu90% + Sn10% alloy density as a function of temperature



Rys. 9. Udział fazy ciekłej i stałej stopu Cu90% + Sn10% w funkcji temperatury

Fig. 9. Volume fraction of the liquid and solid phase of the Cu90% + Sn10% alloy as a function of temperature



Rys. 10. Zmiana lepkości fazy ciekłej stopu Cu90% + Sn10% w funkcji temperatury

Fig. 10. Change in the liquid phase viscosity of the Cu90% + Sn10% alloy as a function of temperature

Obliczone zależności zmiany gęstości stopu oraz udziału fazy stałej w funkcji temperatury wykorzystano do wyznaczenia skurczu objętościowego badanych stopów.

Obliczone wartości zmian lepkości fazy ciekłej w zależności od temperatury wykorzystano do ustalenia jej odwrotności czyli rzadkości stopu celem określenia temperatury przegrzania stopu zapewniającej wypełnienie formy.

## 5. OPRACOWANIE TECHNOLOGII WYTWARZANIA KATOD W PRÓŻNIOWYM PIECU INDUKCYJNYM VIM 30

Wytopy wykonano w próżniowym piecu indukcyjnym, typu: VIM Lab 30, firmy SECO/WARWICK (Rys. 11). Piec zasilany jest z generatora o następujących parametrach:

- moc – 75 kW, z możliwością regulacji w pełnym zakresie mocy
- częstotliwość wyjściowa – 3 kHz
- zasilanie –  $3 \times 400$  V/50 Hz.

The calculated relations between the change in alloy density and the solid phase volume fraction as a function of temperature were used to determine the volume shrinkage of the tested alloys.

The calculated values of changes in the viscosity of the liquid phase depending on the temperature were used to determine its opposite, i.e. the melt fluidity, in order to determine the melt overheating temperature ensuring filling the mould.

## 5. DEVELOPMENT OF CATHODE PRODUCTION TECHNOLOGY IN A VIM 30 VACUUM INDUCTION FURNACE

Smelting was carried out in a SECO/WARWICK VIM Lab 30 vacuum induction furnace (Fig. 11). The furnace is powered by a generator with the following parameters:

- power – 75 kW, fully adjustable
- output frequency – 3 kHz
- power supply –  $3 \times 400$  V/50 Hz.

The maximum weight of smelted metal is 30 kg.





Rys. 11. Stanowisko próżniowego pieca indukcyjnego – przed wytopem

Fig. 11. Vacuum induction furnace – before smelting

Maksymalna masa wytapianego metalu wynosi 30 kg.

Zastosowana cewka indukcyjna we współpracy z generatorem średniej częstotliwości zapewnia pracę w temperaturach roboczych do 1700°C.

Wyłożenie tygla stanowi monolityczny wkład ceramiczny. Zastosowany układ pomp próżniowych, składający się z dwóch pomp Roots'a i pompy łopatkowej, zapewnia osiągnięcie w komorze pieca podciśnienia  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar w czasie do 5 minut. Piec wyposażony jest w podajnik dodatków stopowych umożliwiając dozowanie w dowolnym momencie procesu 6 różnych składników stopowych. Na stacjonarnej części komory znajdują się próżniomierze oraz obrotowa kolumna wraz z lancami do pomiaru temperatury i pobierania próbek ciekłego metalu. Dokonywanie tych operacji jest możliwe podczas przebiegu procesu próżniowego. Odlewanie prowadzi się sposobem „z góry”, do wlewnicy lub formy ustawionej na stole obrotowym w komorze pieca.

#### PROCEDURY TECHNOLOGICZNE WYTWARZANIA KATOD

##### Dobór optymalnych tygli do wytapiania

- Standardowo w piecu VIM 30 stosowane są tygle ceramiczne z materiału magnezytowego. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że nie mogą one być stosowane do wszystkich rodzajów wytapianych stopów ze względu na silne oddziaływanie niektórych składników stopów na materiał tygla. Badania wykazały, że do wytapiania stopów na bazie tytanu mogą być stosowane tygle grafitowe oraz cyrkonowe. Do tego typu stopów nie nadają się natomiast tygle magnezytowe. Tygle magnezytowe mogą być stosowane do wytapiania stopów na bazie miedzi, jednak bez zawartości tytanu. Z kolei tygle cyrkonowe mogą być stosowane do wytapiania wszystkich rodzajów badanych stopów.

##### Technologia wytapiania stopów

- Wsad do wytopów stopów z grupy mosiądzów i brązów (na bazie miedzi) zestawiano z czystych składników: miedzi, cyny, cynku, aluminium, żelaza, niklu, niobu, kobaltu, wprowadzając je w odpowiednich proporcjach dla uzyskania wymaganego składu danego stopu, z założonym uzyskiem tych dodatków w kąpeli.

An induction coil used in cooperation with a medium frequency generator ensures operation at operating temperatures up to 1700°C.

The crucible is lined with a monolithic ceramic filler. The applied vacuum pump system, consisting of two Roots blowers and a rotary vane pump, ensures that a negative pressure of  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar is achieved in the furnace chamber within 5 minutes. The furnace is equipped with an alloy additive feeder that allows dosing of 6 different alloy components at any time in the process. On the stationary part of the chamber, there are vacuum gauges and a rotating column with lances for temperature measurement and liquid metal sampling. These procedures are possible only during the first course of the vacuum process. Casting is carried out from the top, into an ingot mould or mould placed on a turntable in the furnace chamber.

#### TECHNOLOGICAL PROCEDURES FOR CATHODE PRODUCTION

##### Selection of optimum crucibles for smelting

- The VIM 30 furnace uses ceramic crucibles made of magnesite material as standard. As a result of the conducted tests, it was found that they cannot be applied to all types of smelted alloys due to the strong influence of some alloy compositions on the crucible material. The research has shown that graphite and zirconium crucibles can be used for smelting titanium-based alloys. However, magnesite crucibles are not suitable for this type of alloys. Magnesite crucibles can be used for smelting alloys based on copper, but without titanium content. In turn, zirconium crucibles can be used for smelting all types of tested alloys.

##### Alloy manufacture technology

- The input for melting alloys from the brass and bronze group (based on copper) was composed of pure components: copper, tin, zinc, aluminium, iron, nickel, niobium, and cobalt, introducing them in appropriate proportions to obtain the required composition of a given alloy, with the assumed yield of these additives in the bath.

- Do wytapiania stopów miedzi z cynkiem, aluminium i żelazem składniki te wprowadzano z zasobnika dodatków, po roztopieniu wsadu podstawowego. Jest to spowodowane tym, że pierwiastki te charakteryzują się wysoką temperaturą topnienia, np. żelaza (1538°C), w stosunku do pozostałych składników, tj. miedzi (1084°C) i cynku (420°C) oraz ograniczeniem w podwyższaniu temperatury kąpieli metalowej ze względu na wysoką prężność par cynku i możliwość jego parowania w warunkach prowadzenia procesu. Dodatki te wprowadzano do kąpieli w postaci cienkiej taśmy (Fe) i drutu (Al) po roztopieniu kąpieli.
- Wytopy stopów miedzi z cynkiem Cu-Zn-(Fe, Al) ze względu na wysoką prężność pary cynku wykonywano na otwartym piecu, aby uniknąć dużych strat cynku w wyniku jego parowania przy obniżonym ciśnieniu.
- Stopy zawierające tytan stwarzały dużą trudność w procesie ich wytapiania. Ze względu na bardzo wysoką temperaturę topnienia tytanu (1668°C) nie jest możliwe jego roztopienie w warunkach pieca indukcyjnego, którego maksymalna moc pozwala na osiągnięcie temperatury ok. 1650°C. Do wytapiania stopów z tytanem zastosowano jako materiał bazowy dostępne na rynku stopy o składzie Ti50% + Cu50% lub Ti30% + Cu70%, charakteryzujące się niższą temperaturą topnienia niż czysty tytan, z uzupełniającym dodatkiem tytanu dla uzyskania wymaganego składu stopu.
- Do wytapiania stopów z dodatkami metali ziem rzadkich użyto miszmetal, który dodawano do tygla razem ze wsadem podstawowym, z założeniem uzysku ceru ilantanu na poziomie 93±100%.
- Proces roztopiania wsadu prowadzono przy obniżonym ciśnieniu do 0,5 mbara, a dalszy proces topienia w atmosferze argonu, przy ciśnieniu około 500 mbara.
- Po całkowitym roztopieniu wsadu i uzupełnieniu wszystkich wymaganych dodatków oraz ujednorodnieniu kąpieli metalowej wyregulowano temperaturę do wymaganej do odlewania i przystępowano do odlewania wytopu w atmosferze argonu, przy ciśnieniu około 500 mbara.
- Temperaturę odlewania ustalano o 100°C wyższą od temperatury likwidus wyznaczoną metodą DTA.

#### Technologia odlewania stopów

- W zakresie badań technologii odlewania wykonano próby odlewania stopów do form odlewniczych oraz do wlewnicy z następnym przewalcowaniem wlewków na płaskowniki o określonych wymiarach.

#### Odlewanie do form na płyty

- Wykonanie wytopów w piecu próżniowym i zastosowanie zalewania metalu do form, przy zamkniętej komorze pieca, wymagało przeprowadzenia badań nad zaprojektowaniem odpowiedniej formy i układu wlewowego. Forma odlewnicza powinna 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 charakteryzujące się różnym przewodnictwem cieplnym, a tym samym o zróżnicowanym przebiegu procesu schładzania odlewu. Szybkość schładzania odlewu ma bowiem wpływ na czas zkrępnienia metalu, jego skurcz, stan naprężeń oraz strukturę odlewu.
- Dla opracowania technologii wykonania wnęki formy odlewniczej oraz jej konstrukcji przeprowadzono szereg badań symulacyjnych w oparciu o komputerową symu-

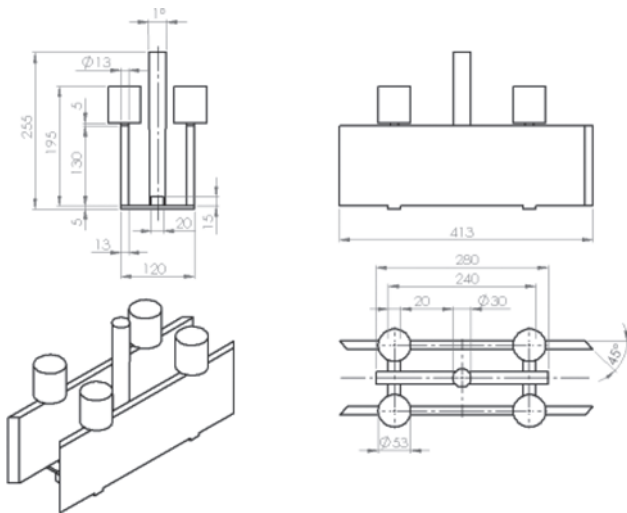
- For the smelting of copper alloys with zinc, aluminium and iron, these ingredients were introduced from the additive reservoir after melting the base input. This is due to the fact that these elements are characterised by a high melting point, e.g. iron (1538°C), compared to the other components, i.e. copper (1084°C) and zinc (420°C), and a limitation in increasing the temperature of the metal bath due to the high vapour pressure of zinc and the possibility of its evaporation under the conditions of the process. These additives were introduced into the bath in the form of a thin strip (Fe) and wire (Al) after melting the bath.
- Due to the high zinc vapour pressure, the melts of copper and zinc alloys Cu-Zn-(Fe, Al) were produced in an open furnace in order to avoid high losses of zinc as a result of its evaporation at reduced pressure.
- Alloys containing titanium would be very problematic during their smelting. Due to the very high melting point of titanium (1668°C), it is not possible to melt it under the conditions of an induction furnace, the maximum power of which allows to reach a temperature of approx. 1650°C. For the smelting of alloys with titanium, commercially available alloys with the following composition: Ti50% + Cu50% or Ti30% + Cu70% were used as the base material, characterised by a lower melting point than pure titanium, with the addition of titanium to obtain the required alloy composition.
- Mischmetal was used for the smelting of alloys with additions of rare earth metals, which was added to the crucible together with the main input, assuming the yield of cerium and lanthanum at the level of 93–100%.
- The input melting process was carried out at a pressure reduced to 0.5 mbar, and the further process of melting in an argon atmosphere at a pressure of approx. 500 mbar.
- After the input was completely melted and all the required additives were supplemented, and the metal bath was homogenised, the temperature was adjusted to the required casting temperature and the melt was poured under an argon atmosphere, at a pressure of about 500 mbar.
- The casting temperature was set 100°C higher than the liquidus temperature determined using the DTA method.

#### Alloy casting technology

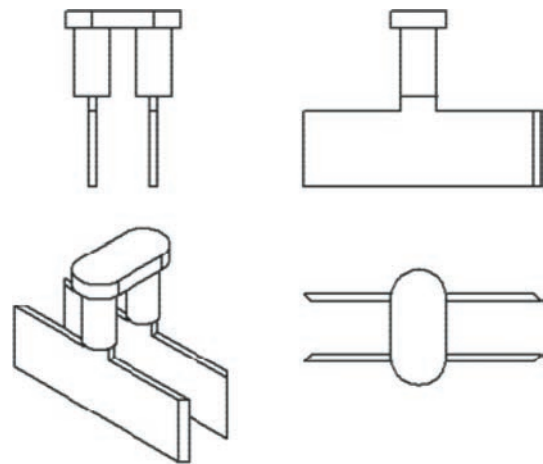
- In the field of research on casting technology, tests were carried out to cast alloys into casting moulds and into an ingot mould with subsequent rolling of the ingots into flat bars with specific dimensions.

#### Casting into plate moulds

- The production of melts in a vacuum furnace and the use of metal casting into moulds, with the furnace chamber closed, required conducting research on the design of an appropriate mould and pouring system. The casting mould should be characterised by appropriate dimensions adapted to the volume of the furnace, appropriate construction in the arrangement of plate castings with a riser, and the highest possible yield of castings.
- For this purpose, two types of casting moulds were developed, characterised by different thermal conductivity, and thus with a different course of the casting cooling process. The casting cooling rate affects the solidification time of the metal, its shrinkage, the state of stress and the structure of the casting.
- In order to develop the technology of making the casting mould cavity and its production, a series of simulation tests were carried out based on a computer simulation of



Rys. 12. Syfony układ zasilania formy (wariant II)  
Fig. 12. Syphon mould filling system (variant II)



Rys. 13. Centralny układ zasilania z góry (wariant I)  
Fig. 13. Central mould top filling system (variant I)

łącję zjawisk transportu masy i ciepła w czasie procesu odlewania, których celem było opracowanie wytycznych do technologii odlewania pozwalających na uzyskanie odlewu płyty bez wad odlewniczych pochodzenia skurczowego.

- W wyniku tych badań zaprojektowano formę w postaci stosu formierskiego z pionowym położeniem odlewów płyt w formie, z zastosowaniem masy formierskiej na osnowie piasku kwarcowego. W technologii zalewania formy zastosowano zróżnicowaną geometrię układów wlewowych, tj.: z dwoma systemami układów wlewowych:
  - wariant I – syfony układ zasilania formy (Rys. 12)
  - wariant II – centralny układ zasilania formy z góry (Rys. 13).

W pierwszym etapie badań zastosowano system układów wlewowych z centralnym układem zasilania formy z góry. Po wykonaniu wstępnych prób odlewania nie otrzymano jednak wymaganej jakości płyt.

W drugim etapie badań zastosowano syfony układ zasilania formy. Opracowany system zapewnił otrzymanie dobrej jakości płyt stanowiących elementy gotowej katody.

#### Odlewnie stopów do wlewnicy na wlewkę i technologia walcowania

- Prowadzono również próby odlewania stopów do wlewnicy, z następnym przewalcowaniem wlewków na płaskowniki o określonych wymiarach.
- Badania nad technologią przeróbki plastycznej na gorąco wytypowanych rodzajów stopów w próbach walcowania w linii LPS obejmowały warunki nagrzewania wsadu, parametry odkształcenia oraz warunki chłodzenia po odkształceniu.
- Próbnom walcowania poddano stopy Cu90% + Zn10%, Cu80% + Zn10% + Fe10%, Cu90% + Sn10%. Odlane wlewkę przeznaczony do procesu walcowania poddano wstępnej przeróbce plastycznej metodą kucia na gorąco, głównie w celu ich wydłużenia do wymagań linii walcowniczej.
- Dla powyższych stopów, ze względu na duże wartości skurczu międzyfazowego, po ich odlaniu na wlewkę i przed przystąpieniem do dalszego przerobu plastycznego, przeprowadzono badania odkształcalności na gorąco w symulatorze Gleeble i dylatometrze odkształceniowym celem ustalenia parametrów wstępnego kucia i walcowania na końcowy wymiar wyrobu.

mass and heat transport phenomena during the casting process, the purpose of which was to develop guidelines for casting technology that would allow for obtaining a plate casting without shrinkage casting defects.

- As a result of these tests, a mould in the form of a moulding stack was designed with the vertical position of the plate castings in the mould, with the use of moulding sand based on quartz sand. The technology of filling the mould uses a diversified geometry of the inlet systems, i.e. with two inlet systems:
  - variant I – syphon mould filling system (Fig. 12)
  - variant II – central mould filling system, from the top (Fig. 13).

A system of inlets with central mould filling was used in the first stage of the research. However, the required quality of the plates was not obtained after the initial casting tests.

A syphon mould filling system was applied in the second stage of the study. The developed system ensured obtaining good quality plates constituting components of the finished cathode.

#### Alloy casting into ingot moulds and rolling technology

- There were also tests of casting alloys into an ingot mould, followed by rolling the ingots into flat bars with specific dimensions.
- The research on the technology of hot plastic working of selected types of alloys in LPS rolling tests included the input heating conditions, deformation parameters and cooling conditions after deformation.
- The following alloys: Cu90% + Zn10%, Cu80% + Zn10% + Fe10%, Cu90% + Sn10%, were subjected to rolling tests. The cast ingots intended for the rolling process were subjected to preliminary plastic working using the hot forging method, mainly in order to extend them to the requirements of the rolling line.
- For the above alloys, due to high values of interfacial shrinkage, after casting into ingots and before proceeding to further plastic working, hot deformability tests were carried out in a Gleeble simulator and deformation dilatometer to determine the parameters of initial forging and rolling to the final size of the product.

- Dla ścisłego utrzymania temperatury kucia w wymaganym zakresie, jak i określenia jej spadków w trakcie procesu, prowadzono monitoring nagrzewania wlewków przy użyciu kamery termowizyjnej.
  - Walcowanie katod ze stopów miedzi zrealizowano zgodnie z zaplanowanym programem walcowania, a uzyskane wyroby spełniały oczekiwane wymagania pod względem wymiarowym w zakresie grubości i długości, jednak odwalcowane pasma posiadały „wybrzuszenia” na powierzchni płaskiej i „łukowatość” powierzchni bocznej płaskowników, co wymagało ich „prostowania” na gorąco dla wyeliminowania tych „wypaczeń”.
  - Z uzyskanych doświadczeń z prób walcowania wlewków wynika, że przy aktualnej „konstrukcji” walcarki, bez możliwości prostowania pasma, metoda ta nie pozwala na otrzymanie wymaganej jakości płaskowników i nie może być stosowana do wykonania katod.
  - Z tego powodu wszystkie katody odlewano do form z odlaniem płyt stanowiących części gotowej katody. Opracowane dwa modele płyt umożliwiły odlanie z każdego wytopu 2 płyt o wymiarach  $405 \times 128 \times 15$  mm jednostronnie skośnych i 2 płyt o wymiarach  $417 \times 128 \times 15$  mm jednostronnie skośnych.
  - Odlewanie stopów prowadzono do formy odlewniczej ustawionej na stole obrotowym w komorze pieca przed rozpoczęciem procesu. Formę bezpośrednio przed wstawieniem do pieca wygrzewano w piecu oporowym do temperatury około  $150^\circ\text{C}$ . Odlewanie następowało w zamkniętej komorze pieca, w atmosferze argonu, przy ciśnieniu około 300 lub 500 mbar. Zalewanie formy prowadzono w sposób szybki i ciągły, z pełnym zalaniem leja wlewowego (wlewu głównego).
  - Studzenie formy przeprowadzono wraz z piecem przez ok. 20 h (do następnego dnia). Po tym czasie formę usunięto z pieca i przystąpiono do jej rozbijania. Po rozbiciu formy dokonywano oczyszczenia płyt z piasku i odcięcia nadlewów. Część płyt poddano frezowaniu i szlifowaniu powierzchni.
- Odlane z dwóch wytopów 4 płyty, po przeszlifowaniu, stanowiły części gotowej katody do zamontowania w magnetronie. Na rys. 14 i 15 przedstawiono przykładowy odlew stopu  $\text{Cu}94\% + (\text{Ce}+\text{La})6\%$  oraz odlane i przeszlifowane 2 płyty tego stopu.
- Wytworzone według zweryfikowanej technologii katody doświadczalne przekazano do zamontowania w urządzeniu magnetronowym w firmie D.A. Glass w procesie jonowego rozpylania, a napyłone na szkło warstwy poddano badaniom mikrobiologicznym w Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej (UMCS) dla określenia właściwości biobójczych szkła. Powłoki te zostały napyłone na dwa typy szkła: dyfuzyjne i dyfuzyjne z antyrefleksyjnym.



Rys. 14. Odlew stopu  $\text{Cu}94\% + (\text{Ce}+\text{La})6\%$  z wytopu N 238

Fig. 14.  $\text{Cu}94\% + (\text{Ce}+\text{La})6\%$  alloy casting from melt N 238



Rys. 15. Odlane i przeszlifowane 2 płyty stopu  $\text{Cu}94\% + (\text{Ce}+\text{La})6\%$  z wytopu N 238

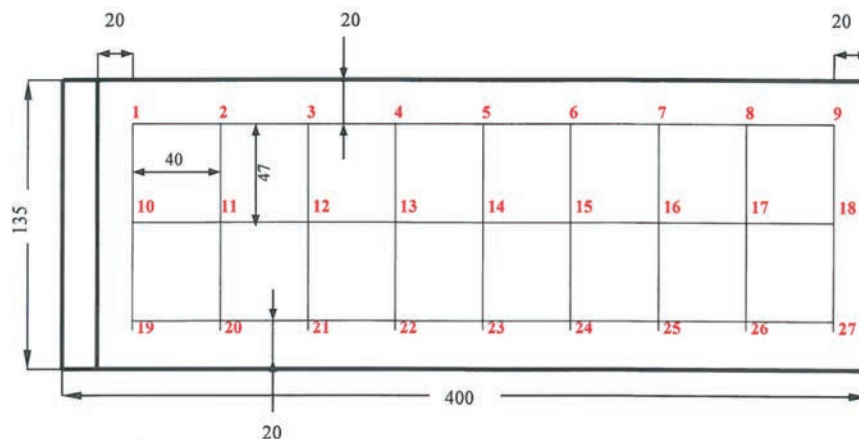
Fig. 15. Two cast and ground  $\text{Cu}94\% + (\text{Ce}+\text{La})6\%$  alloy plates from melt N 238

- In order to strictly keep the forging temperature within the required range and to determine its drops during the process, the heating of the ingots was monitored using a thermal imaging camera.
  - The copper alloy cathodes were rolled in accordance with the planned rolling programme, and the obtained products met the expected dimensional requirements in terms of thickness and length, however, the rolled bands had bulges on the flat surface and the side surface of the flat bars was arched, which required their hot straightening to eliminate these distortions.
  - The experience gained from the ingot rolling tests shows that with the current set-up of the rolling mill, without the possibility of straightening the band, this method does not allow to obtain the required quality of flat bars and cannot be used to produce cathodes.
  - For this reason, all cathodes were cast into moulds with the casting of plates being components of the finished cathode. The developed two models of plates enabled casting of two  $405 \times 128 \times 15$  mm unilaterally slanted plates and two  $417 \times 128 \times 15$  mm unilaterally slanted plates from each melt.
  - The alloys were cast into a casting mould placed on a turntable in the furnace chamber before the process began. The mould was heated to approx.  $150^\circ\text{C}$  in a resistance furnace just before it was put into the furnace. The casting was carried out in a closed furnace chamber, under an argon atmosphere, at a pressure of approx. 300 or 500 mbar. The mould was filled in a quick and continuous manner, with the inlet hopper (main inlet) fully filled.
  - The mould was cooled down together with the furnace for approx. 20 hours (until the next day). After this time, the mould was removed from the furnace and opened. After recovery, sand was removed from the plates and the risers were cut off. Some plates were subjected to surface milling and grinding.
- The 4 plates cast from two melts, after grinding, were parts of the finished cathode to be installed in the magnetron. Figures 14 and 15 show an example of a  $\text{Cu}94\% + (\text{Ce}+\text{La})6\%$  alloy casting as well as 2 cast and ground plates of this alloy.
- The experimental cathodes manufactured according to the verified technology were forwarded to be installed in a magnetron device at D.A. Glass in the process of ionic sputtering, and the layers sputtered on the glass were subjected to microbiological tests at the Maria Curie-Skłodowska University (UMCS) to determine the biocidal properties of the glass. These coatings were sputtered on two types of glass: diffuse and diffuse with anti-reflex.

- Wstępne wyniki badań mikrobiologicznych wykazały, że spośród wszystkich rodzajów katod doświadczalnych najlepszymi właściwościami bakteriobójczymi charakteryzowały się katody na bazie mosiądzu i brązu typu: Cu90Sn10, Cu90Zn10, Cu80Zn10Al10, Cu80Ti20 i Cu65Ni18Zn17. Warstwy otrzymane z tych katod mają zdolność całkowitego ograniczania wzrostu bakterii na szkle i spadek dezaktywacji testowanych szczepów mikroorganizmów.
- Właściwości biobójcze wytworzonych nowych katod o zmodyfikowanych składach chemicznych z grupy 4. asortymentu katod zostaną określone w ramach dalszych badań mikrobiologicznych.

## 6. BADANIA MAKROSEGREGACJI W ODLEWIE PŁYTY

Dla określenia jednorodności składu chemicznego wytworzonych katod przeprowadzono badania makrosegregacji strefowej w odlewie płyty z czteroskładnikowego stopu Cu80% + Ni10% + Fe5% + Mn5%. Określono stopień segregacji strefowej poszczególnych składników stopu na podstawie zawartości tych składników w poszczególnych obszarach płyty (Rys. 16).



Rys. 16. Siatka rozmieszczenia punktów pomiarowych oraz miejsca pomiarów

Fig. 16. Distribution of measurement points and measurement locations

### Makrosegregacja miedzi

Wyniki makrosegregacji miedzi w poszczególnych strefach płyty wykazały, że w odniesieniu do analizy wytopowej najwyższe wartości dodatnie współczynnika segregacji przyjmuje w górnej strefie płyty (A).

W pozostałych strefach płyty: środkowej (B) i dolnej (C) występuje makrosegregacja ujemna, a wartości bezwzględne są istotnie mniejsze niż w strefie A. Średnie odchylenie makrosegregacji miedzi z uwzględnieniem wszystkich stref w liczbach bezwzględnych w odniesieniu do analizy wytopowej wynosi 1,2%.

### Makrosegregacja niklu

Analizując wyniki makrosegregacji niklu w poszczególnych strefach płyty należy stwierdzić, że strefa A charakteryzuje się ujemnymi wartościami współczynnika segregacji, natomiast w strefach B i C współczynnik segregacji przyjmuje wartości dodatnie. Średnie odchylenie makrosegregacji niklu w wartościach bezwzględnych z uwzględnieniem wszystkich stref wynosi 3,45% w odniesieniu do analizy wytopowej.

- Preliminary results of microbiological studies showed that among all types of experimental cathodes, cathodes based on brass and bronze of the following type exhibited the best bactericidal properties: Cu90Sn10, Cu90Zn10, Cu80Zn10Al10, Cu80Ti20 and Cu65Ni18Zn17. The layers obtained from these cathodes have the ability to completely limit the growth of bacteria on the glass and decrease the deactivation of the tested micro-organism strains.
- The biocidal properties of the new cathodes with modified chemical compositions from Group 4 of the cathode range will be determined in the course of further microbiological tests.

## 6. STUDIES ON MACROSEGREGATION IN A PLATE CASTING

In order to determine the homogeneity of the chemical composition of the produced cathodes, zonal macrosegregation tests were carried out in the plate casting made of the four-component alloy Cu80% + Ni10% + Fe5% + Mn5%. The degree of zonal segregation of individual alloy components was determined on the basis of the content of these components in individual areas of the plate (Fig. 16).

### Macrosegregation of copper

The results of copper macrosegregation in individual zones of the plate showed that in relation to the smelting analysis, the highest positive values of the segregation coefficient were in the upper zone of the plate (A).

In the remaining zones of the plate – central (B) and lower (C) – there is a negative macrosegregation, and the absolute values are significantly lower than in zone A. The average deviation of copper macrosegregation with all zones in absolute numbers with respect to the smelting analysis is 1.2%.

### Macrosegregation of nickel

When analysing the results of nickel macrosegregation in individual zones of the plate, it should be stated that zone A is characterised by negative values of the segregation coefficient, while in zones B and C the segregation coefficient is positive. The average deviation of nickel macrosegregation in absolute values, taking into account all zones, is 3.45% with respect to the smelting analysis.

### Makrosegregacja żelaza

Reasumując, z wyników makrosegregacji żelaza w poszczególnych strefach wynika, że strefa A charakteryzuje się ujemnymi wartościami współczynnika segregacji, natomiast w strefach B i C współczynnik segregacji przyjmuje wartości dodatnie. Średnie odchylenie makrosegregacji Fe w wartościach bezwzględnych z uwzględnieniem wszystkich stref wynosi 4,14% w odniesieniu do analizy wytopowej.

### Makrosegregacja manganu

Analiza wyników makrosegregacji manganu w poszczególnych strefach wykazała, że wszystkie strefy płyty (A, B, C) charakteryzują się ujemnym współczynnikiem segregacji. Średnie odchylenie współczynnika segregacji Mn w wartościach bezwzględnych w odniesieniu do analizy wytopowej wynosi 5,46%.

W podsumowaniu badań makrosegregacji można stwierdzić, że odlane płyty charakteryzowały się dużą jednorodnością w całej objętości płyty. Najmniejszą segregacją, wynoszącą 1,2%, charakteryzowała się miedź; pozostałe pierwiastki wykazały również małą segregację wynoszącą w granicach 3÷5%.

## 7. PODSUMOWANIE

Przedstawiono przebieg i wyniki badań nad wytwarzaniem katod o właściwościach bakterioobójczych do rozpylania jonowego na przemysłowej linii magnetronowej. Opracowano innowacyjną, kompleksową technologię wytwarzania katod w próżniowym piecu indukcyjnym. Dla opracowania technologii odlewania i wykonania wniki formy odlewniczej oraz jej konstrukcji przeprowadzono szereg badań symulacyjnych w oparciu o komputerową symulację zjawisk transportu masy i ciepła w czasie procesu odlewania, pozwalających na uzyskanie odlewu płyty bez wad odlewniczych pochodzenia skurczowego.

Wykonano symulacje procesu krzepnięcia z wyznaczeniem przemian fazowych przebiegających w fazie ciekłej i stałej stopów z użyciem programu FactSage, jak również wyznaczono temperatury likwidus i solidus metodą analizy termicznej (DTA).

Przeprowadzono badania makrosegregacji strefowej w odlewie płyty, które wykazały, że odlane płyty charakteryzowały się dużą jednorodnością w całej objętości.

Składy chemiczne wykonanych katod odpowiadały składom wymaganym, również ich jakość spełniała wymagania do zamontowania w magnetronie, co świadczy o prawidłowości opracowanych technologii ich wytwarzania.

Wytworzone katody przekazano do zamontowania w urządzeniu magnetronowym w firmie D.A. Glass w procesie jonowego rozpylania, a napyłone na szkle warstwy poddano badaniom mikrobiologicznym w UMCS dla określenia właściwości biobójczych szkła. Wstępne wyniki tych badań wykazały, że spośród wszystkich rodzajów katod doświadczalnych najlepszymi właściwościami bakterioobójczymi charakteryzowały się katody na bazie mosiądzu i brązu typu: Cu90% + Sn10%, Cu90% + Zn10%, Cu80% + Zn10% + Al10%, Cu80% + Ti20% i Cu65% + Ni18% + Zn17%. Warstwy otrzymane z tych katod mają zdolność całkowitego ograniczenia wzrostu bakterii na szkle i spadek dezaktywacji testowanych szczepów mikroorganizmów.

Dla dalszej poprawy tych właściwości dokonano modyfikacji składów katod na bazie miedzi ze zróżnicowanymi dodatkami cyny i tytanu oraz z dodatkami pierwiastków

### Macrosegregation of iron

To sum up, the results of iron macrosegregation in individual zones show that zone A is characterised by negative values of the segregation coefficient, while in zones B and C the segregation coefficient is positive. The average deviation of Fe macrosegregation in absolute values, taking into account all zones, is 4.14% with respect to the smelting analysis.

### Macrosegregation of manganese

The analysis of manganese macrosegregation results in individual zones showed that all plate zones (A, B, C) were characterised by a negative segregation coefficient. The average deviation of the Mn segregation coefficient in absolute terms with respect to the smelting analysis is 5.46%.

In the summary of macrosegregation studies, it can be stated that the cast plates were characterised by high homogeneity in the entire volume of the plate. Copper was characterised by the lowest segregation, amounting to 1.2%; the remaining elements also showed a low segregation of 3–5%.

## 7. SUMMARY

The paper presents the course and results of research on the production of cathodes with bactericidal properties for ion sputtering on an industrial magnetron line. The study included the development of an innovative and comprehensive technology for producing cathodes in a vacuum induction furnace. In order to develop the technology of casting and producing the casting mould cavity and its structure, a series of simulation tests were carried out based on a computer simulation of mass and heat transport phenomena during the casting process, that allow for obtaining a plate casting without shrinkage casting defects.

Simulations of the solidification process were carried out with the determination of phase transformations in the liquid and solid phase of the alloys using the FactSage software, as well as liquidus and solidus temperatures were determined using thermal analysis (DTA).

Zonal macrosegregation tests were carried out in the plate casting, which showed that the cast plates were characterised by high homogeneity in the entire volume.

The chemical compositions of the cathodes corresponded to the required compositions; their quality also met the requirements for installation in the magnetron, which proves the correctness of the developed technologies of their production.

The cathodes were forwarded to be installed in a magnetron device at D.A. Glass in the process of ionic sputtering, and the layers sputtered on the glass were subjected to microbiological tests at UMCS to determine the biocidal properties of the glass. Preliminary results of these studies showed that among all types of experimental cathodes, cathodes based on brass and bronze of the following type exhibited the best bactericidal properties: Cu90% + Sn10%, Cu90% + Zn10%, Cu80% + Zn10% + Al10%, Cu80% + Ti20% and Cu65% + Ni18% + Zn17%. Layers obtained from these cathodes have the ability to completely limit the growth of bacteria on the glass and decrease the deactivation of the tested micro-organism strains.

To further improve these properties, the composition of copper-based cathodes with various additions of tin and

metali ziem rzadkich: ceru i lantanu, które będą poddane napyłaniu warstw w magnetronie oraz badaniom mikrobiologicznym, w ramach kolejnych etapów projektu.

**Praca została wykonana w ramach projektu, umowa nr POIR.04.01.02-00-0111/17-00/2018, z dnia 29 marca 2018 r. dofinansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.**

titanium, and with the addition of the rare earth elements: cerium and lanthanum, which will be subjected to layer sputtering in the magnetron and microbiological tests was modified as part of the next stages of the project.

**The study was carried out as part of the project, contract No. POIR.04.01.02-00-0111/17-00/2018, of 29 March 2018, co-financed by the National Centre for Research and Development.**



## LITERATURA

- [1] L. Bulkowski, U. Galisz, P. Róžański, J. Stecko, A. Mazur, K. Radwański i inni. *Zaprojektowanie innowacyjnej kompleksowej technologii wytapiania i odlewania katod o zróżnicowanym składzie chemicznym z przeznaczeniem do rozpylania jonowego w linii magnetronowej*. Sprawozdanie IMŻ nr PS-0003-01/BS/etap I/cz. I/2018, 2018. [nieopublikowane].
- [2] L. Bulkowski, U. Galisz, P. Róžański, J. Stecko, K. Radwański i inni. *Zaprojektowanie innowacyjnej kompleksowej technologii wytapiania i odlewania katod o zróżnicowanym składzie chemicznym z przeznaczeniem do rozpylania jonowego w linii magnetronowej*. Sprawozdanie Ł-IMŻ nr PS-0003-01/BS/etap I/cz. II/2019, 2019. [nieopublikowane].
- [3] L. Bulkowski, U. Galisz, P. Róžański, K. Radwański i inni. *Zaprojektowanie innowacyjnej kompleksowej technologii wytapiania i odlewania katod o zróżnicowanym składzie chemicznym z przeznaczeniem do rozpylania jonowego w linii magnetronowej*. Sprawozdanie Ł-IMŻ nr PS-0003-01/BS/etap I/cz. III/2020, 2020. [nieopublikowane].