



PROGRAM REGIONALNY
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



WOJEWÓDZTWO
KUJAWSKO-POMORSKIE



Kujawsko-Pomorski Związek
Pracodawców i Przedsiębiorców

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Mój region w Europie



Instytut Mechaniki i Informatyki Stosowanej
Wydział Matematyki, Techniki i Fizyki
Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy
ul. Kopernika 1, 85-074 Bydgoszcz
Tel. +4852 3257612, 3257651



VOUCHER
badawczy

RAPORT
Z WYKONANEJ USŁUGI
DOTYCZĄCEJ OPRACOWANIA INNOWACJI PRODUKTOWEJ I/LUB
PROCESOWEJ W RAMACH „PROGRAMU PILOTAŻOWEGO W WOJEWÓDZTWIE
KUJAWSKO - POMORSKIM *VOUCHER BADAWCZY*”

NT.

OPRACOWANIE PRZEMYSŁOWEJ METODY KONTROLI JAKOŚCI ZOŁO-ŻELI

Bydgoszcz 13. 12. 2012

1. INFORMACJE O ZAMAWIAJĄCYM

Nazwa Beneficjenta	Biuro Konstrukcyjno - Wdrożeniowe Piotr Domanowski
NIP	9531117840
REGON	340135107
Nr umowy o udzielenie wsparcia	VB/03/2012/022

2. INFORMACJE O WYKONAWCY USŁUGI

Pełna nazwa Wykonawcy Usługi	Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy, Wydział Matematyki, Fizyki i Techniki, Instytut Mechaniki i Informatyki Stosowanej w Bydgoszczy
NIP	5542647568
Adres siedziby	Kopernika 1, 85-064 Bydgoszcz, Kujawsko-pomorskie
Telefon, faks, e-mail	tel. (+48) 52 3257651, fax. (+48) 52 3257644, imis@ukw.edu.pl
Nazwisko i imię osoby odpowiedzialnej ze strony Wykonawcy za realizację Usługi	dr inż. Radosław Drelich radeko@ukw.edu.pl
Data rozpoczęcia realizacji Usługi (dd-mm-rrrr)	24-09-2012
Data zakończenia realizacji Usługi (dd-mm-rrrr)	13-12-2012

3. OPIS REZULTATU WYKONANEJ USŁUGI

A. Przedmiot i zakres zrealizowanej usługi badawczej

Tytuł przedsięwzięcia badawczego

„OPRACOWANIE PRZEMYSŁOWEJ METODY KONTROLI JAKOŚCI ZOŁO-ŻELI”.

Przedmiotem wykonania usługi badawczej było opracowanie czułej i względnie prostej ultradźwiękowej metody kontroli właściwości mechanicznych oraz lepkości, przydatnej do stosowania, dla wieloskładnikowych, płynnych materiałów polimerowych w warunkach przemysłowych. Pomiary w/w parametrów materiałów polimerowych są warunkiem koniecznym, aby z jednej strony zapewnić ich odpowiednią jakość oraz z drugiej strony, aby uzyskać jak najlepszy produkt, w którym stosowane są zolo-żele jako jeden ze składników.

W ramach przedsięwzięcia badawczego skoncentrowano się na opracowaniu metody przydatnej do kontroli parametrów zolo-żeli polimerowych wykorzystywanych do łączenia szyb. Przygotowanie wieloskładnikowego żelu polimerowego służącego do klejenia szyb pracujących w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury odbywa się w specjalnym reaktorze chemicznym z kontrolowanymi parametrami temperaturowymi i kontrolowanym dozowaniem poszczególnych składników. Pomimo zastosowania nowoczesnych technologii kontroli (proces jest całkowicie zautomatyzowany i komputerowo sterowany) nie gwarantuje to stałych parametrów wyjściowych żelu. Przyczyny odchylenia parametrów zolo-żelu nie są dobrze rozpoznane a opracowana nowa metoda pomiarowa ma pozwolić na prowadzenie w sposób szybki i prosty testów monitorujących mających na celu w dłuższej skali czasowej identyfikację parametrów, które mogą wpływać na zmiany parametrów wyjściowych otrzymywanych zolo-żeli.

Zakres usługi objął wykonanie badań w jednym etapie nt. **„Identyfikacja skutecznej metody ultradźwiękowej kontroli jakości zolo-żeli”**, i został wykonany przez Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Wydział Matematyki, Techniki i Fizyki, Instytut Mechaniki i Informatyki Stosowanej w Bydgoszcz.

W ramach badań:

1. opracowano procedury przygotowania materiałów w skali laboratoryjnej,
2. opracowano i przygotowano stanowisko do pomiarów ultradźwiękowych,
3. przygotowano oprogramowanie do analizy wyników testów (w dziedzinie czasu i częstotliwości),
4. przeprowadzono pomiary ultradźwiękowe zolo-żeli metodami przejścia, echa z zastosowaniem fal podłużnych,
5. wykonano pomiary z zastosowaniem linii opóźniającej (fale podłużne i poprzeczne),
6. przeprowadzono pomiary wiskozymetryczne zolo-żeli,
7. opracowano, przeanalizowano wyniki badań, sformułowano wnioski,
8. określono wytyczne do opracowania metody oraz układu pomiarowego.

B. Zastosowane narzędzia i metodyka.

W ramach przedsięwzięcia badawczego przeprowadzono pomiary parametrów propagacji fal technikami ultradźwiękowymi oraz pomiary lepkości.

Testy ultradźwiękowe przeprowadzono z wykorzystaniem przetworników generujących fale poprzeczne (metoda echa) i podłużne (metoda przejścia). Obok prób z bezpośrednim kontaktem przetwornika z żelom przeprowadzono testy z przetwornikami z linią opóźniającą pozyskując sygnały dla przetwornika zanurzonego w badanym żelu i pozostającego w powietrzu. Zarejestrowane sygnały zostały wykorzystane do wyznaczenia współczynnika lepkości oraz własności mechanicznych badanych materiałów takich jak: moduł ścinania, moduł sprężystości objętościowej.

Realizacja badań zolo-żeli z zastosowaniem technik ultradźwiękowych obejmowała:

1. przygotowano próbki zolo-żeli o różnym składzie (o własnościach najbardziej optymalnych pod kątem wykorzystania do klejenia szyb oraz o własnościach granicznych),
2. przygotowano układy pomiarowe z odpowiednim naczyniem pomiarowym i osadzonymi przetwornikami ultradźwiękowymi,
3. zarejestrowano sygnały fal propagujących się w badanych żelach z głowicy ultradźwiękowej odbiorczej (w trybie przejścia) i nadawczo/odbiorczej (w trybie echa lub w metodzie z linią opóźniającą),
4. wykonano pomiary sygnałów referencyjnych (w przypadku testów z linią opóźniającą) w powietrzu, natomiast w przypadku metody przejścia w wodzie,
5. dokonano analizy sygnałów w dziedzinie czasu i częstotliwości,
6. podjęto próby wyznaczenia lepkości badanych materiałów na podstawie wyników

przy wykorzystaniu wiskozymetru,

7. porównano wyniki dla żeli o różnym składzie.

W ramach usługi badawczej badania przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych oraz przemysłowych z wykorzystaniem specjalistycznej aparatury pomiarowej, (**Rys. B1**).



***Rys. B1.** Stanowisko pomiarowe wykorzystywane do testów w warunkach przemysłowych (pomiar lepkości – (a) oraz pomiary ultradźwiękowe - (b)).*

Pomiary tłumienia i prędkości propagacji fal podłużnych oraz fal poprzecznych wykonane zostały przy wykorzystaniu aparatury ultradźwiękowej. Natomiast pomiary lepkości cieczy przy zastosowaniu wiskozymetru oraz specjalistycznego oprogramowania.

B. 1. Opracowanie procedury przygotowania materiałów w skali laboratoryjnej

W pierwszym etapie badań dokonano przeglądu i wyboru grupy metod pomiarowych spośród technik ultradźwiękowych najlepiej nadających się do badań ciekłych żeli (zoli) z punktu widzenia poszukiwanych parametrów pomiarowych. Dobrano odpowiednie częstotliwości fal, rodzaje sygnałów oraz drogę/drogi propagacji fal. Następnie, w warunkach laboratoryjnych, przygotowano odpowiedni materiał badawczy, który posłużył wstępnym testom ultradźwiękowym jak również pomiarom lepkości z wykorzystaniem wiskozymetru. Badania te pozwoliły na ocenę dobranych parametrów pomiarowych tj. częstotliwości głównych przetworników ultradźwiękowych, napięć pobudzania głowic, drogi propagacji fal podłużnych i poprzecznych, jak również doboru odpowiedniej procedury pomiaru lepkości.

W ramach testów wstępnych wyznaczono tłumienie i prędkości propagacji fal podłużnych w badanych materiałach oraz określono wielkości przesunięcia sygnałów

(zmiany fazy) w pomiarach z wykorzystaniem przetworników generujących fale poprzeczne. Wyznaczono również współczynniki lepkości w każdej z przygotowanych próbek w funkcji zmiennej prędkości ścinania. Z uwagi na konieczność przygotowania zolo-żelu w specjalnym reaktorze chemicznym i znaczące zmiany parametrów zolo-żeli z czasem stwierdzono konieczność zaplanowania i wykonania badań w warunkach przemysłowych. W warunkach laboratoryjnych nie było możliwe przygotowanie próbek, które odpowiadałyby materiałom przygotowywanym w warunkach przemysłowych.

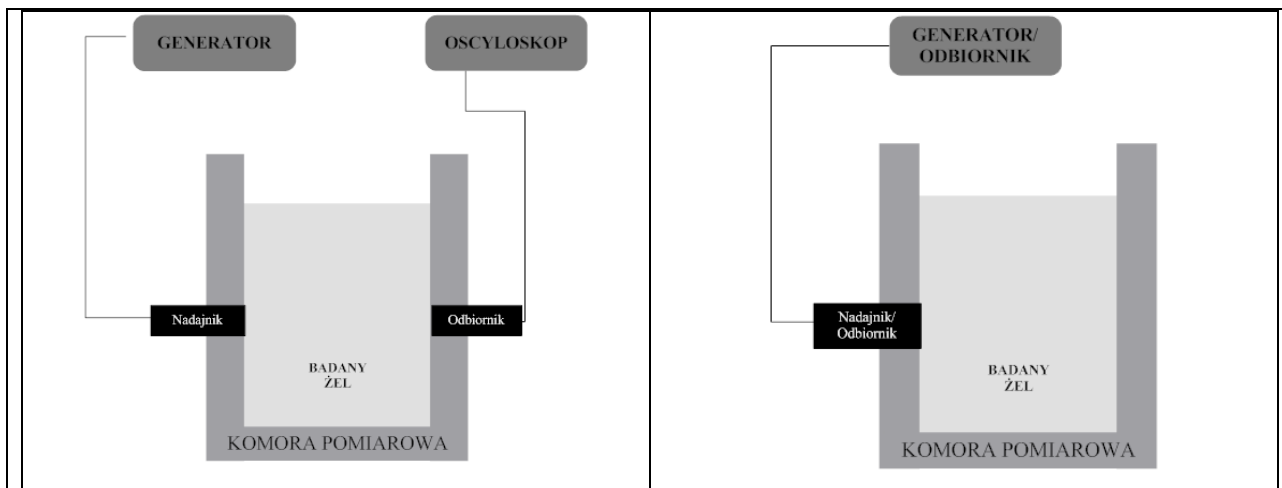
B. 2. Przygotowanie stanowiska do pomiarów ultradźwiękowych

W celu przeprowadzenia badań ultradźwiękowych zaprojektowano i wykonano komory pomiarowe (**Rys. B2**), dzięki którym możliwe było przeprowadzenie testów z wykorzystaniem fal podłużnych i poprzecznych. W komorach tych zainstalowano przetworniki ultradźwiękowe generujące fale podłużne o częstotliwościach głównych 2, 5, 10MHz oraz fale poprzeczne o częstotliwościach głównych 3MHz, 10MHz.



Rys. B2. Widok komór pomiarowych wykorzystywanych w badaniach ultradźwiękowych zolo-żeli.

Rozmieszczenie/umieszczenie przetworników pozwoliło na prowadzenie jednoczesnych testów z wykorzystaniem wszystkich głowic i rejestrację odpowiednich sygnałów. Przeprowadzono pomiary metodą ultradźwiękową z zastosowaniem fal poprzecznych i podłużnych z przetwornikami w bezpośrednim kontakcie z badanym żelem. Schemat ideowy zastosowanych układów pomiarowych przedstawiono na **rys. B3**.



(a)

(b)

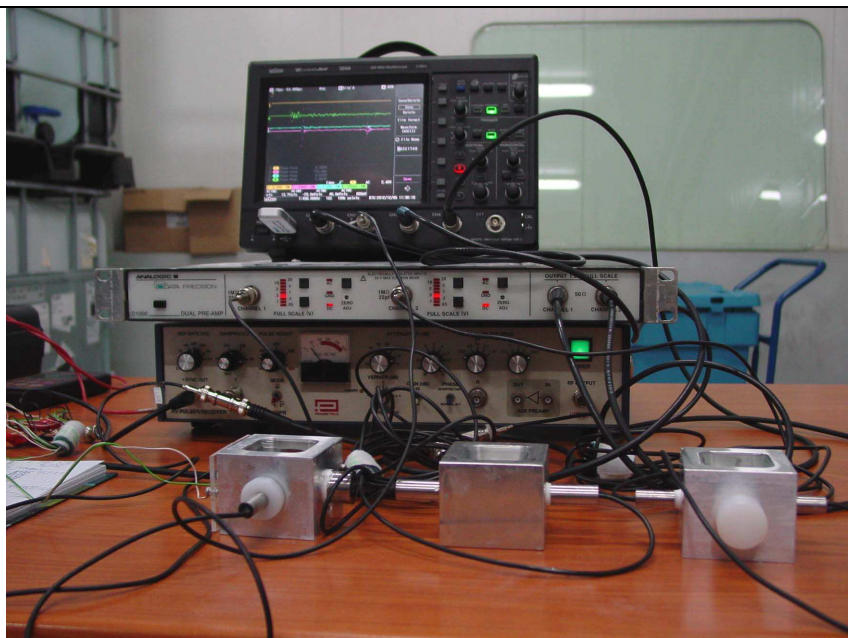
Rys. B3. Schematy układów pomiarowych do badań żeli z wykorzystaniem metody przejścia falami podłużnymi (a) i metodą echa falami poprzecznymi (b)

B. 3. Przygotowanie oprogramowania do analizy wyników testów.

W celu przeprowadzenia analizy czasowo-częstotliwościowej pozyskanych sygnałów ultradźwiękowych opracowano oprogramowanie w środowisku Matlab. Pozwoliło ono wyznaczyć współczynniki tłumienia oraz prędkości fazowe w funkcji częstotliwości dla sygnałów zarejestrowanych z metody przejścia fali przez materiał badany (zolo-żel) oraz przesunięcie fazowe pomiędzy sygnałami referencyjnymi a sygnałami odbitymi na granicy ośrodków: linia opóźniająca – zolo-żel (z przetworników generujących falę poprzeczną).

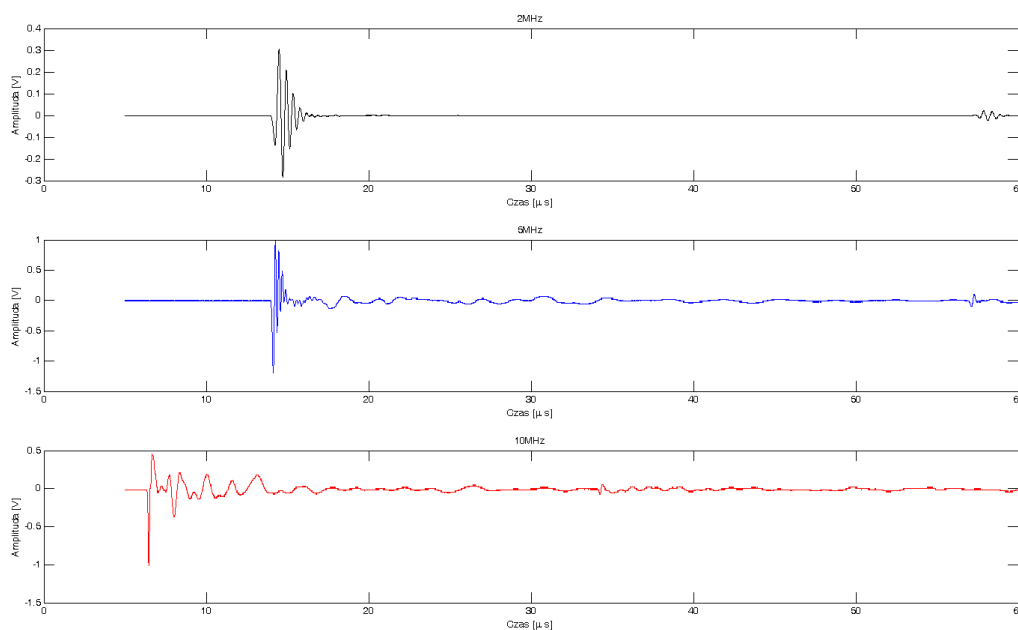
B. 4. Pomiary metodą przejścia z zastosowaniem fal podłużnych oraz metodą echa z wykorzystaniem fal poprzecznych.

Pomiary ultradźwiękowe metodą przejścia oraz echa przeprowadzono przy wykorzystaniu specjalistycznego stanowiska pomiarowego składającego się z: generatora sygnałów impulsowych firmy Panametrics, wzmacniacza sygnałów, oscyloskopu cyfrowego firmy LeCroy z funkcją zapisu sygnałów, (**Rys. B4**).

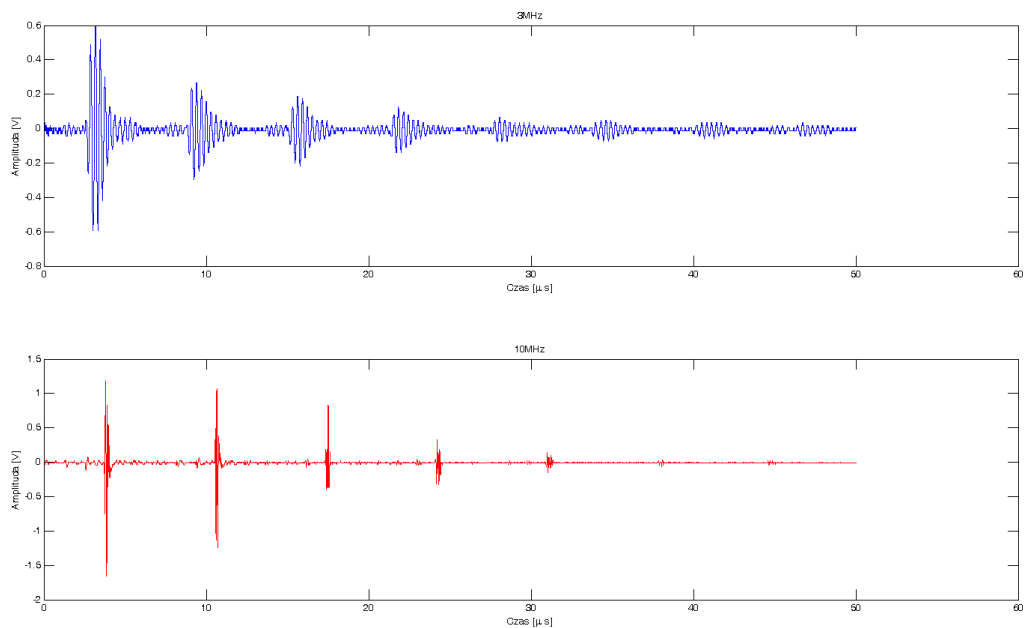


Rys. B4. Stanowisko ultradźwiękowe wykorzystywane w pomiarach zolo-żeli.

W ramach badań metodą fal podłużnych stosowano głowice o trzech częstotliwościach głównych, zaś w metodzie fal poprzecznych wykorzystano głowice o dwóch częstotliwościach. Przykładowe przebiegi czasowe dla fal podłużnych przedstawiono na **rysunku B5** natomiast dla fal poprzecznych na **rys. B6**. Sygnały takie zostały rejestrowane w przez około 90 minut od momentu wyłożenia żeli z reaktora. Odstępy czasowe pomiędzy poszczególnymi pomiarami wynosiły pięć minut.



Rys. B5. Przykładowe przebiegi czasowe sygnałów uzyskane metodą przejścia, zarejestrowane głowicami podłużnymi o częstotliwościach głównych 2, 5 i 10 MHz.



Rys. B6. Przykładowe przebiegi czasowe uzyskane metodą echa zarejestrowane głowicami fal poprzecznych o częstotliwościach głównych 3 i 10 MHz.

B. 6. Pomiary lepkości

W ramach przedsięwzięcia badawczego równoległe do pomiarów wykonywanych technikami ultradźwiękowymi przeprowadzono pomiary lepkości zolo-żeli. Testy te miały na celu:

- a) uzyskanie informacji czy zastosowane metody ultradźwiękowe do wyznaczenia lepkości zolo-żeli będą odpowiednio czułe/wrażliwe celem wykrywania zmian własności substancji wyjściowej w wąskim zakresie zmian udziałów masowych składników wejściowych do otrzymania zolo-żelu,
- b) wyskalowanie zastosowanej techniki ultradźwiękowej.

Stanowisko pomiarowe wykorzystywane do pomiarów współczynnika lepkości w testach prowadzonych w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych składało się z: wiskozymetru VT500 wraz z kompletem rotorów, układu do stabilizacji temperatury podczas pomiarów, oraz oprogramowania RheoWin do akwizycji i analizy wyników pomiarów.



Rys. B4. Stanowisko pomiarowe wykorzystywane w pomiarach lepkości zolo-żeli.

Pomiary prowadzone były, co 10-15 minut, dla zmiennej prędkości ścinania $\dot{\gamma}$ w zakresie od 10 do 700 [1/s], temperatura badanego materiału wynosiła 21.5°C.

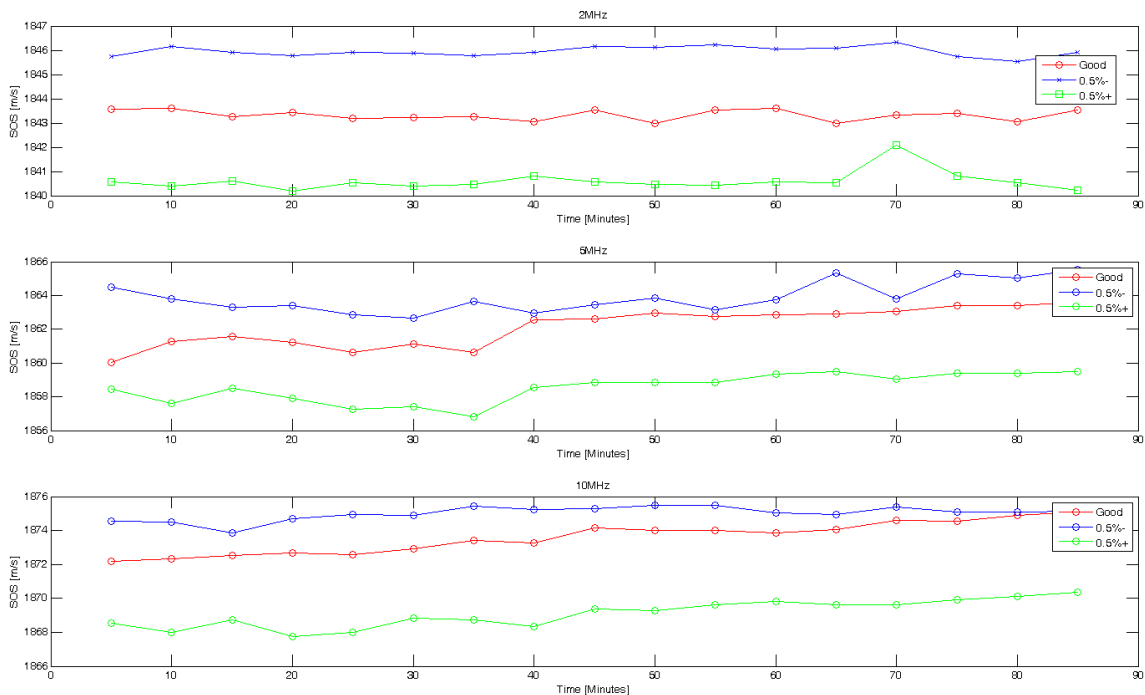
C. Rezultaty zrealizowanej usługi

C. 1. Wyniki badań ultradźwiękowych

Celem badań ultradźwiękowych było wyznaczenie parametrów propagacji fal oraz lepkości zolo-żeli, a także tych samych parametrów dla dwóch składników wykorzystywanych do otrzymywania zolo-żeli. Poniżej zamieszczono rezultaty badań dla każdego z wymienionych materiałów. Pomiary przeprowadzono dla próbek przygotowanych z tych samych materiałów wyjściowych. Przygotowano próbki o trzech różnych składach tzw. „żel dobry”, oraz ze zmianą jednego z głównych składników o 0.5% w „dół” (0.5%-) oraz w „górze” (0.5%+).

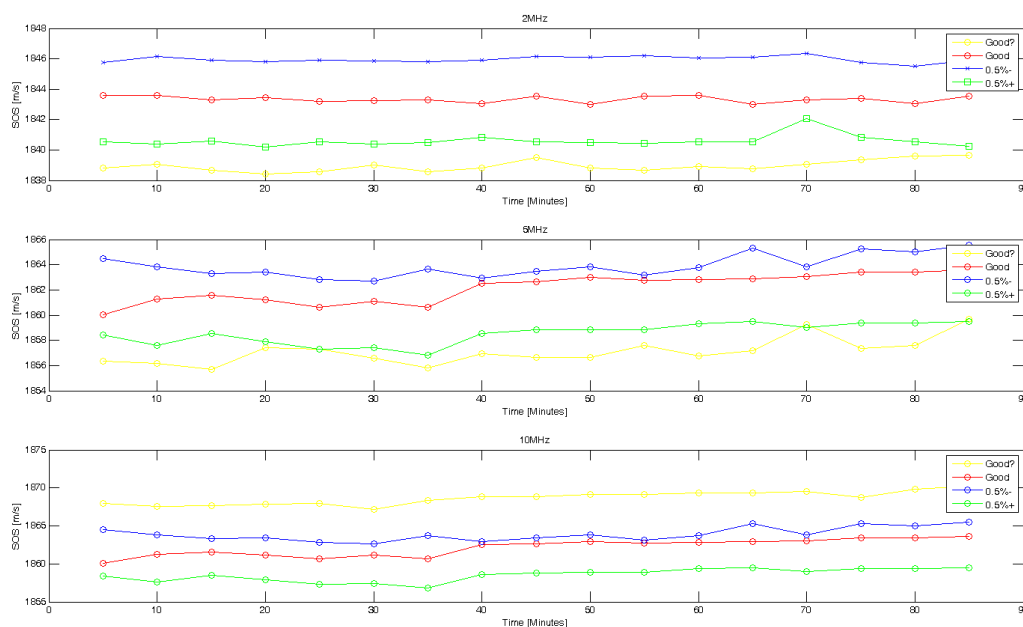
Analiza wyników badań ultradźwiękowych z wykorzystaniem fal poprzecznych pozwoliła stwierdzić, że nie daje się różnicować materiałów z różnym składem chemicznym (w ramach wyżej scharakteryzowanych odchyień), dlatego w dalszej części uwagę skoncentrowano na badaniach ultradźwiękowych z wykorzystaniem fal podłużnych.

Wyniki badań w funkcji czasu dla fal podłużnych przedstawiono na wykresie C1.1. Można zaobserwować, że dla każdej z zastosowanych częstotliwości głowic pomiarowych prędkość fali w żelu „dobrym” (oznaczona na wykresach kolorem czerwonym) znajduje się pomiędzy prędkościami fali mierzonymi dla żeli o zmienionych składach.



Rys. C1.1. Prędkości fali ultradźwiękowej zmierzone metodą przejścia zarejestrowane głowicami fal podłużnych o częstotliwościach głównych 2, 5 i 10 MHz.

Biorąc pod uwagę fakt, że w trakcie przygotowania zolo-żeli w serii prowadzonych badań pojawił się jednorazowo niekontrolowany wzrost temperatury podczas procesu w reaktorze, dodatkowo wykonano pomiary ultradźwiękowe takiego zolo-żelu. Wyniki badań



Rys. C1.2. Prędkości fali ultradźwiękowej zmierzone metodą przejścia zarejestrowane głowicami fal podłużnych o częstotliwościach głównych 2, 5 i 10 MHz.

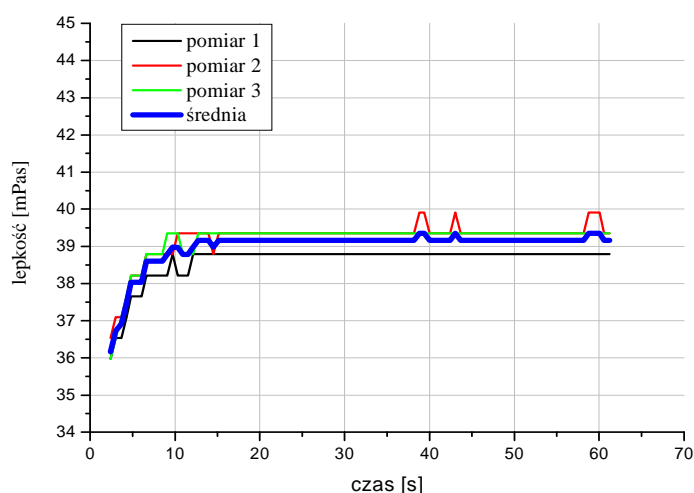
przedstawiono na wykresie **C1.2** (kolor żółty) w konfrontacji z rezultatami otrzymanymi dla dobrego żelu oraz żelu o kontrolowanych zmianach składu o 0.5%. Na podstawie otrzymanych rezultatów można stwierdzić, że wpływ niekontrolowanej zmiany temperatury powoduje większe zmiany prędkości niż zmiana składu chemicznego przygotowywanego żelu.

C. 2. Wyniki badań – pomiary lepkości.

W ramach badań lepkości przeprowadzono testy zolo-żeli o różnym składzie i otrzymanych w różnych warunkach (zgodnie z w/w charakterystyką) oraz dwóch składników wykorzystywanych do ich otrzymywania. Poniżej zamieszczono rezultaty badań dla każdego z materiałów.

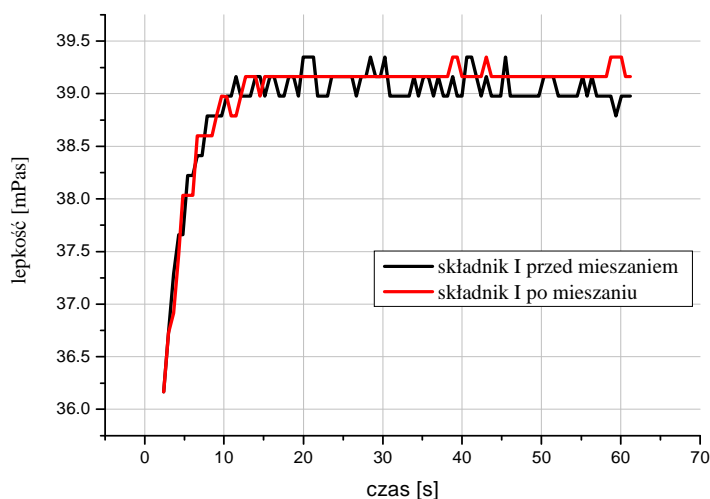
Składnik I

W specyfikacji wyrobu lepkość tego składnika wynosi $\eta=35\pm 6$ [mPas]. Lepkość wyznaczona w niezależnym laboratorium to $\eta=40,9$ [mPas], natomiast lepkość wyznaczona przez wykonawców przedsięwzięcia badawczego to $\eta=39.16$ [mPas] (jest to wartość średnia uzyskana z trzech niezależnych pomiarów, przy temperaturze pomiaru 21.5°C).



Rys. C2.1. Współczynnik lepkości wyznaczony dla **składnika I** zolo-żelu, dla stałej prędkości ścinania.

W ramach badań przeprowadzono pomiary lepkości **składnika I** (**Rys. C2.1** i **C2.2**) poddanego mieszaniu i przed mieszaniem. Proces mieszania jest prowadzony każdorazowo przed wprowadzeniem składników do reaktora chemicznego. Ma na celu uzyskanie jednorodności cieczy, która może ulegać procesowi sedymentacji. Wpływ procesu mieszania próbowano ocenić na podstawie własności lepkich składnika I. Na wykresie **C2.1**

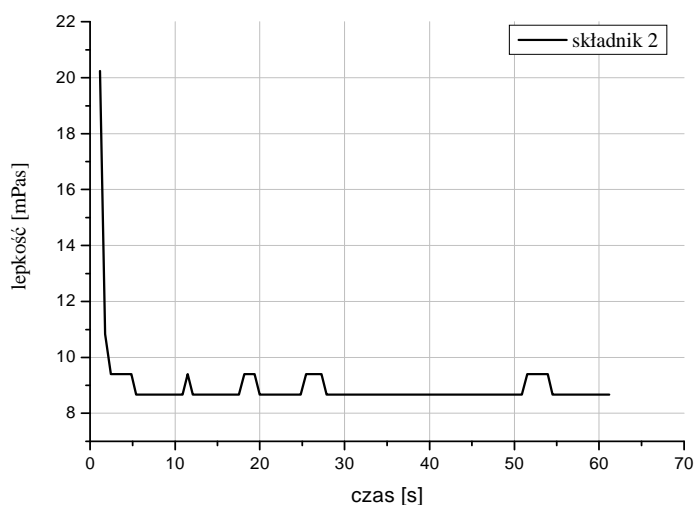


Rys. C2.2. Współczynnik lepkości wyznaczony dla **składnika I** zolożelu, dla stałej prędkości ścinania przed i po procesie mieszania.

porównano lepkości wyznaczone przed i po procesie mieszania. Średnia lepkość składnika I odpowiednio wynosi: przed mieszaniem $\eta=39.16$ mPas, po mieszaniu $\eta=38.97$ mPas. Wyniki zatem mieszczą się w przedziale lepkości deklarowanej przez producenta materiału, a lepkość nie może być parametrem do oceny jakości składnika I przed i po procesie mieszania.

Składnik II

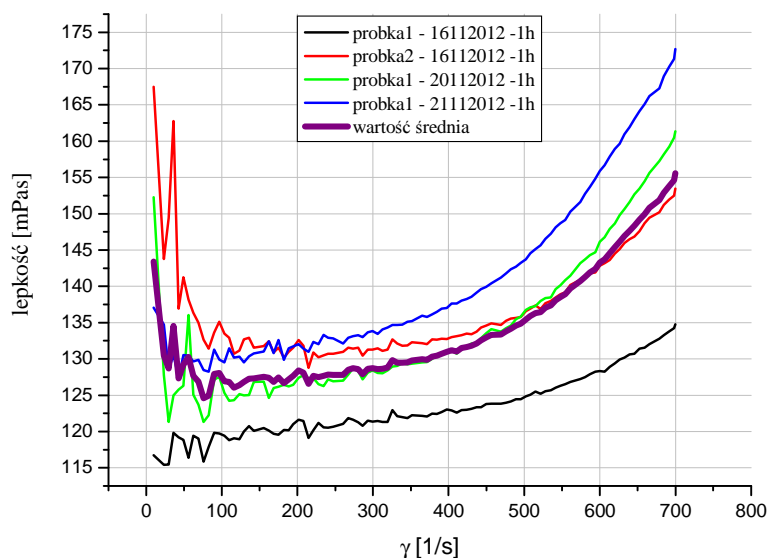
Dla składnika II nie otrzymano specyfikacji wyrobu jak też innych wyników badań. Z przeprowadzonych testów lepkości wynika, że lepkość tego składnika oscyluje w granicach $\eta=8.67$ mPas.



Rys. C2.3. Współczynnik lepkości wyznaczony dla **składnika I** zolożelu, dla stałej prędkości ścinania przed i po procesie mieszania.

Zolo-żel

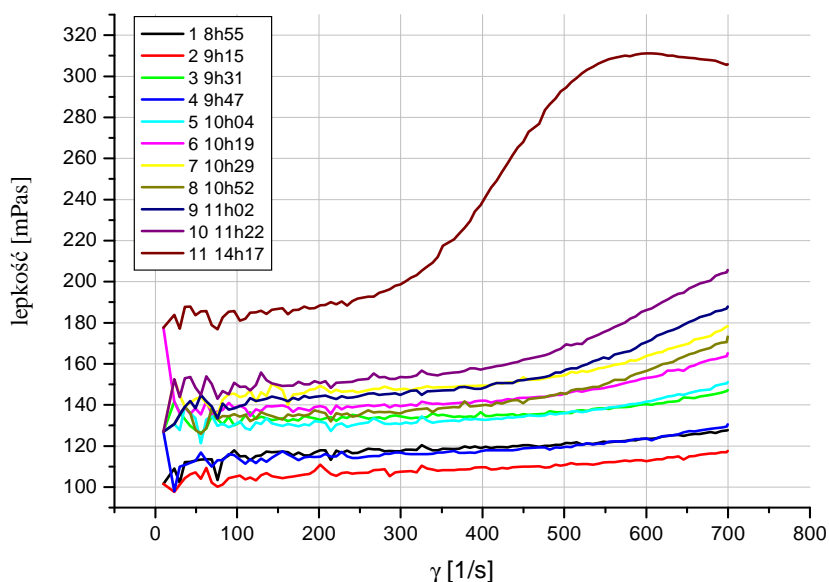
Badania zolo-żelu przeprowadzono w kilku seriach pomiarowych. Próbki do badań pobierano z reaktora chemicznego po zakończeniu procesu jego przygotowania. Temperatura otrzymanego żelu wahała się w przedziale 20.5 do 22 °C. Testy przeprowadzono dla materiału, którego skład i warunki przygotowania były optymalne pod względem otrzymanych parametrów (tzw. „żel dobry”), a także dla materiałów ze zmianą jednego z głównych składników o 0.5% w „dół” (0.5%-) oraz w „górze” (0.5%+). Na **rys. C2.4** zaprezentowano wyniki badań dla czterech różnych próbek przygotowanego „żelu dobrego” z różnych dni. Materiał wejściowy (składnik I) pochodził z jednego zbiornika. Na wykresie przedstawiono lepkość w funkcji prędkości ścinania (w zakresie od 10 do 700 1/s. W zakresie prędkości ścinania od 100 do 200 lepkość żelu utrzymuje się na stałym poziomie i w zależności od próbki waha się w przedziale od 120 do 133 mPas. Poszczególne krzywe zamieszczone na wykresie są wartościami uśrednionymi z pięciu pomiarów, jakie zostały przeprowadzone w ciągu pierwszej godziny po wyjęciu próbek z reaktora. Krzywa „wartość średnia” jest wynikiem uśrednienia czterech krzywych zamieszczonych na wykresie C2.4 wyników pochodzących z czterech różnych próbek (przygotowanych w ciągu 4 dni). Otrzymana wartości średnia lepkości dla prędkości ścinania $\gamma = 155.5$ 1/s wynosi $\eta=127.53$ mPas.



Rys. C2.4. Współczynnik lepkości wyznaczony dla czterech próbek zolo-żelu (żel „dobry”) dla zmiennej prędkości ścinania stałej.

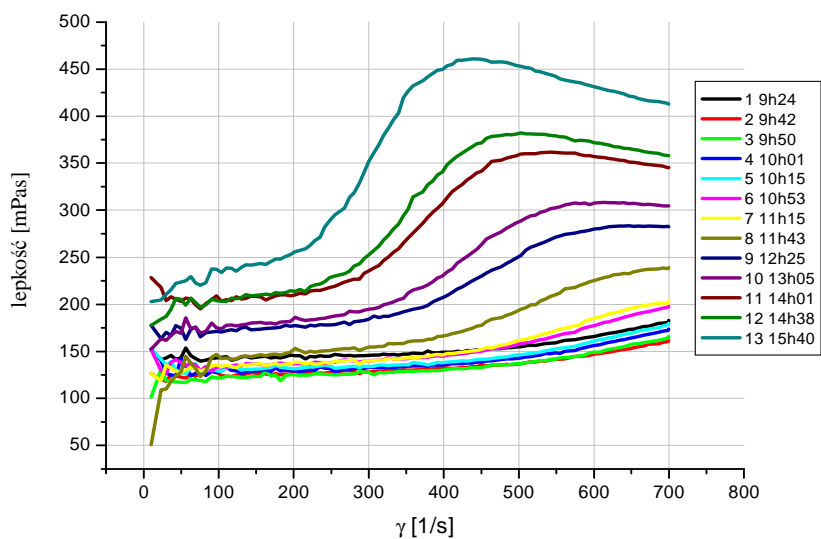
Przeprowadzone pomiary lepkości w dłuższym czasie (od 1 do 7 godzin po wyjęciu próbek z reaktora chemicznego) pokazują, że zolo-żel w czasie zmienia swoje własności, następuje jego tężenie. Ma to swoje odbicie w zmianach lepkości materiału badanego, co

pokazano na *rys. C2.5-C2.6* dla dwóch różnych próbek. W **próbce nr 1** (oznaczenie -16.11) w czasie 2 godzin żel zmienia swoje własności i dla prędkości ścinania $\gamma = 155.5$ 1/s, zmiany te wahają się w przedziale od 104.3 do 149.1 mPas. Na wykresie dodatkowo załączono również wynik pomiaru dokonanego po 315 min (5godzinach i 15 minutach), wartość lepkości dla tej samej prędkości ścinania to $\eta = 187.1$ mPas.



Rys. C2.5. Współczynniki lepkości wyznaczone dla **próbki nr 1** w czasie 315min od wyjęcia próbki z reaktora.

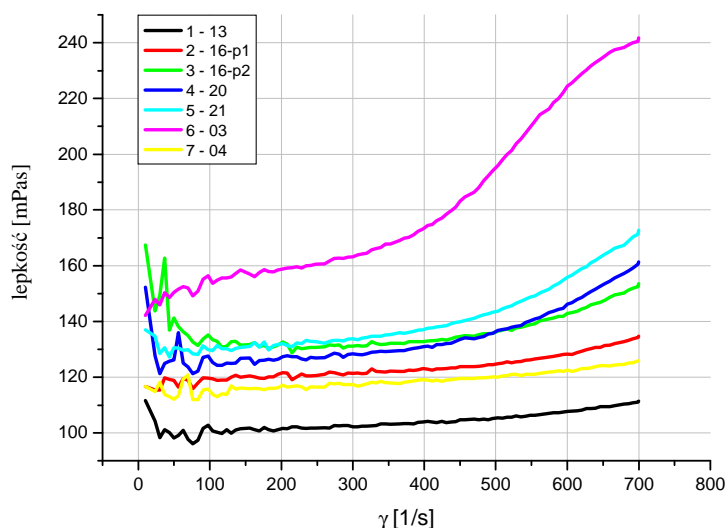
W **próbce nr 2** (oznaczenie -21.11) w czasie 2 godzin w żelu lepkości zmienia się w przedziale od 123.2 do 136.8 mPas, dla prędkości ścinania $\gamma = 155.5$ 1/s. Dalsze pomiary



Rys. C2.6. Współczynniki lepkości wyznaczone dla **próbki nr 2** w czasie 375min od wyjęcia próbki z reaktora.

potwierdziły zmiany lepkości w czasie i tak dla w/w prędkości ścinania, po upływie ponad 6 godzin od wyjęcia próbki z reaktora lepkość wynosiła $\eta=243.3$ mPas.

Na **rys. C2.7** przedstawiono wyniki testów lepkości otrzymane dla tzw. żelu „dobrego” tj. takiego, który może być wykorzystany do produkcji szyb. Jak można zauważyć przedział zmian lepkości dla prawidłowo przygotowanego żelu, dla prędkości ścinania $\gamma = 156.1$ [1/s] oscyluje w zakresie od 101.8 do 131 mPas.



Rys. C2.7. Współczynniki lepkości wyznaczone dla **próbki nr 2** w czasie 375min od wyjęcia próbki z reaktora.

Na **rys. C2.7** zamieszczono dodatkowo wynik pomiaru dla żelu „dobrego” – oznaczenie **6-03** (krzywa koloru fioletowego), dla którego w czasie jego przygotowania została przekroczona temperatura w jednym z etapów procesu technologicznego o ok. 5°C. W konsekwencji takiego zaburzenia wyraźnie uległa zmianie lepkość żelu. Dla prędkości ścinania 156.1 [1/s] lepkość (wartość średnia) wynosi $\eta = 156.95$ mPas.

Spostrzeżenie: zachowanie odpowiednich udziałów masowych tj. składu przy zaburzeniu procesu technologicznego może doprowadzić do zmian własności materiału wyjściowego.

Zalecenie: należałoby kontrolować proces technologiczny, (jeśli to możliwe rejestrować każdy z etapów i parametry sterujące procesem technologicznym) oraz prowadzić badania ultradźwiękowe oraz równoległe pomiary lepkości dla tak otrzymanych próbek.

Zolo-żel - zmiany składu

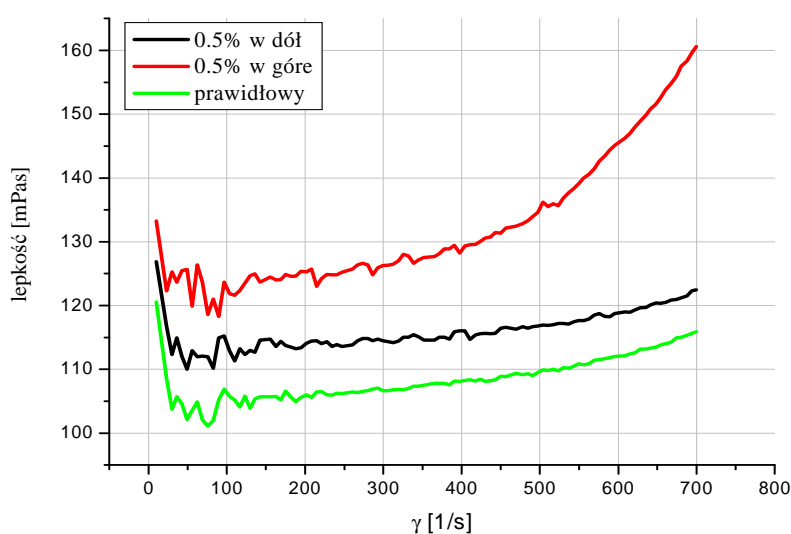
W ramach przedsięwzięcia badawczego przeprowadzono również testy dla materiału o zmodyfikowanym składzie/udziale masowym poszczególnych składników. Wprowadzone zmiany miały na celu określenie wpływu wahań udziałów masowych poszczególnych składników na lepkość zolo-żelu. Zmodyfikowany materiał polimerowy posiada zmodyfikowaną zawartość jednego z głównych składników o 0.5% w „dół” (0.5%-) oraz w „górze” (0.5%+) i zgodnie z obecną technologią może być wykorzystywany do klejenia szyb.

Uwaga: Ze względu na tajemnice firmy przygotowującej żel nie jest możliwe podanie jego składu, udziałów masowych składników, jak również ich nazw handlowych.

Przypadek 1.

Pomiary przeprowadzono dla próbek przygotowanych z tych samych materiałów wejściowych różniących się między sobą składem/udziałem masowym składników. Były to próbki tzw. żelu „dobrego” oraz próbki ze zmianą proporcji masowych jednego z głównych składników o 0.5% w „dół” oraz w „górze”. Wyniki, jakie uzyskano zaprezentowano na wykresie **C.2.8**. Wyznaczona lepkości żelu „dobrego” dla tego kompletu danych pomiarowych jest niższa od lepkości próbek żelu o zmienionym składzie w całym zakresie pomiarowym (zmian prędkości ścinania), i dla prędkości ścinania $\gamma = 155.5$ 1/s lepkość żelu dla poszczególnych próbek wynosi:

- żel „dobry” - $\eta = 105.69 \pm 9.51$ mPas,
- żel 0.5% **dół** - $\eta = 114.75 \pm 2.70$ mPas,
- żel 0.5% **górze** - $\eta = 127.29 \pm 9.94$ mPas.

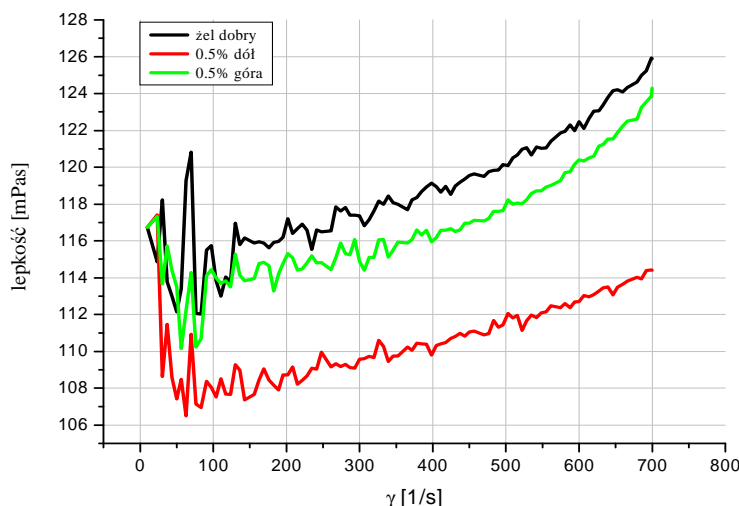


Rys. C2.8. Porównanie lepkości wyznaczonych dla trzech rodzajów próbek: żel „dobry”, oraz próbki o zmienionym składzie 0.5% ±

Przypadek 2.

Na *rys. C2.9* zaprezentowano wyniki pomiarów lepkości – wartości średnie z pięciu pomiarów przeprowadzonych w czasie 1 godziny od wyjęcia próbki z reaktora, jakie uzyskano dla materiału wejściowego (główny składnik pochodził z nowego zbiornika). Dla tego przypadku lepkości każdej z próbek, dla prędkości ścinania $\gamma=155.5$ 1/s wynoszą:

- żel „dobry” - $\eta = 115.88 \pm 4.05$ mPas ,
- żel 0.5% „dół” - $\eta = 107.66 \pm 3.26$ mPas,
- żel 0.5% „góra” - $\eta = 113.96 \pm 3.79$ mPas.



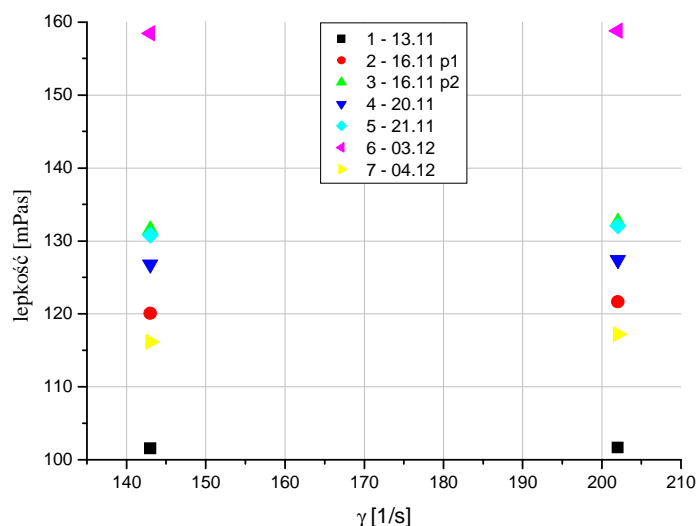
Rys. C2.9. Porównanie lepkości wyznaczonych dla trzech rodzajów próbek: żel „dobry”, oraz próbki o zmienionym składzie 0.5% +/- (seria II).

C. 3. Analiza i dyskusja uzyskanych rezultatów badań

Otrzymane rezultaty badań pozwoliły na wyselekcjonowanie odpowiednich metod pomiarowych z grupy technik ultradźwiękowych, które mogą być wykorzystywane do testowania materiałów zolo-żelowych stosowanych do klejenia szyb.

Przeprowadzone badania ultradźwiękowe oraz pomiary lepkości zolo-żeli pokazują, że jakościowo zmiany lepkości żeli nie pokrywają się ze zmianami prędkości fali. Uzasadnienie dla takiego zachowania może wynikać z faktu że lepkość związana jest z własnościami absorpcyjnymi żeli podczas gdy prędkość fali odzwierciedla własności sprężyste materiału. Uzyskane wyniki badań z pomiarów lepkości dla żelu „dobrego” dla prędkości ścinania w zakresie od 100 do 200 [1/s] oscylują w przedziale od 105.69 ± 9.51 mPas do 127.29 ± 9.94 mPas.

Otrzymany przedział zmian lepkości (ok. 21.6 mPas) dla którego własności żelu według producenta uznawane są jako prawidłowe i żel może być wykorzystany do klejenia szyb wydaje się relatywnie szeroki.



Rys. C3.1. Współczynniki lepkości wyznaczone próbek „dobrego” zolo-żelu dla wybranych prędkości ścinania.

Odrębne porównanie wyników badań przeprowadzono dla materiałów zolo-żelu „dobrego”, oraz zmodyfikowanego otrzymanego, ze składników pobranych z dwóch różnych zbiorników, w jakich były one przechowywane przed wytworzeniem zolo-żelu.

W **pierwszym** przypadku lepkości żelu zmodyfikowanego o 0.5% w dół i 0.5% w górę są wyższe od lepkości żelu „dobrego” o około 9mPas (0.5%-) i 22 mPas (0.5%+).

Natomiast w **drugim** przypadku (dla żeli otrzymanych ze składników pobieranych z nowego zbiornika) mamy sytuację odwrotną. Lepkość żelu „dobrego” jest wyższa od lepkości obu zmodyfikowanych żeli i różnice te wynoszą: dla żelu o składzie 0.5% w górę około 2 mPas (co mieści się w dolnym przedziale lepkości uzyskiwanych dla żelu „dobrego”), oraz dla żelu 0.5% w dół, różnica ta wynosi, około 8 mPas.

Zmiany prędkości propagacji fali podłużnej dla tej samej grupy materiałów (próbek) wahają się w zakresie do około 10 m/s. Dla każdej z zastosowanych częstotliwości głowic pomiarowych zaobserwowano podobny trend, polegający na tym, że prędkość fali w żelu „dobrym” znajduje się pomiędzy prędkościami fali mierzonymi dla żeli o zmienionych składach. O ile podobny trend potwierdziłby się po przeprowadzeniu większej liczby testów wówczas wydaje się, że metoda polegająca na pomiarze prędkości fali podłużnej może być wykorzystywana jako dyskryminator jakości produkowanego zol-żelu.

Na wykresie **C3.1** zamieszczono również wyniki pomiarów lepkości dla żelu, w którym podczas jego przygotowania doszło do przekroczenia temperatury w reaktorze powyżej zadanej. Lepkość tak trzymanego materiału znacznie różniła się od parametrów rejestrowanych dla zolo-żeli, które zostały przygotowane właściwie i była znacznie wyższa,

wynosząc $\eta = 156.96 \pm 10.72$ mPas dla prędkości ścinania $\dot{\gamma} = 155.5$. Zatem różnica pomiędzy żelem „dobrym” a żelem, w którym uległa zmianie temperatura (o około 5°C) podczas przygotowania tego materiału wynosi ok. 30 mPas.

Można wnioskować, że istotny wpływ na jakość wyprodukowanego żelu (jego własności) mogą mieć nie tylko własności i proporcje substratów, ale również warunki jego przygotowania w reaktorze tj. zapewnienie odpowiedniej powtarzalności procesu technologicznego, przy czym na podstawie otrzymanych rezultatów badań wydaje się, że parametrem, który należałoby szczególnie kontrolować jest temperatura procesu.

Podsumowując uzyskane rezultaty badań stwierdza się, że proces otrzymywania zolo-żelu jest procesem złożonym i zależnym od wielu czynników takich jak:

- własności składników i ich mieszanie,
- dobór odpowiedniego składu,
- przebieg procesu technologicznego (w szczególności temperatury),
- inne.

W celu poprawy powtarzalności procesu produkcji żelu **Wykonawcy** zadania proponują:

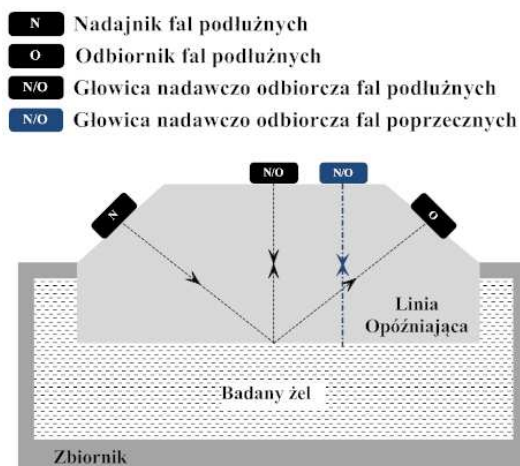
- rejestrację parametrów przebiegu procesu technologicznego produkowanego żelu wewnątrz reaktora (np. rejestrowanie krzywej temperaturowej),
- **kontrolę własności substratów (metody densytometryczne, wiskozymetryczne, ultradźwiękowe),**
- **pomiary własności materiału wyjściowego (zolo-żelu) z wykorzystaniem technik ultradźwiękowych,**
- konfrontację wyników z niezależnymi pomiarami lepkości, twardości i oceną jakości szyb po sklejeniu.

D. Proponowane rozwiązania problemu badawczo - rozwojowego Przedsiębiorcy - Wnioskodawcy:

Uzyskane rezultaty badań pilotażowych z wykorzystaniem techniki ultradźwiękowej, uzupełnione badaniami wiskozymetrycznymi lepkości pozwalają zaproponować następujące rozwiązanie problemu badawczo rozwojowego.

Badania ultradźwiękowe pokazały różnice w prędkościach fali podłużnej propagującej się w żelach o zmienionych (rzędu 0,5%) proporcjach składników wejściowych. Ponadto, dla tych samych materiałów zaobserwowano zmiany amplitudy fali poprzecznej. Dlatego, proponuje się zastosowanie sprzężonej metody, która wykorzystywałaby jednocześnie oba typy fal do

pomiarów własności badanych żeli. Szkic proponowanego układu pomiarowego zamieszczono na **rys. D1**. Jedna para przetworników dla fal podłużnych pracuje w trybie reflektometrii ultradźwiękowej, natomiast druga głowica (nadawczo - odbiorcza) do generowania fal podłużnych w trybie echa. Ponadto, proponuje się włączenie do układu pomiarowego głowicy fal poprzecznych pracującej również w trybie echa. Zastosowanie głowicy fal poprzecznych ma uzasadnienie w mierzonych zmianach lepkości żeli o różnym składzie chemicznym, która może być mierzona z wykorzystaniem techniki ultradźwiękowej zamiast zastosowanej w projekcie metody wiskozymetrycznej.



Rys. D1. Idea pomiaru własności żeli metodą ultradźwiękową.

Wykonawcy proponują przeprowadzenie na odpowiednio skonstruowanym stanowisku badawczym usystematyzowanych ultradźwiękowych badań kontroli jakości produkowanego żelu w dłuższej perspektywie czasowej, np. 1-2 miesiące. Badania takie pozwolą na zbadanie powtarzalności produkowanego materiału i ocenę jego własności na statystycznie reprezentatywnej grupie wyprodukowanych próbek. Wyniki takich badań pozwolą na zaprojektowanie i zbudowanie urządzenia pomiarowego do kontroli jakości zolo-żeli w czasie rzeczywistym i umożliwią właściwe zakwalifikowanie wyprodukowanego żelu (jako prawidłowego bądź nie) na etapie pobierania z reaktora. Dotychczas stosowana metoda pozwala na kontrolę jakości żelu po ok. 48 godzinach od momentu wyjęcia z reaktora, dlatego proponowane rozwiązanie stanowi **wartą rozważenia** alternatywę w stosunku do aktualnie stosowanego rozwiązania.

E. Opis potencjalnego zastosowania wyników realizacji usługi w Przedsiębiorstwie - Wnioskodawcy:

Przeprowadzone badania pilotażowe pozwoliły na zebranie informacji o materiałach

typu zolo-zele i identyfikację problemów, z jakimi można się zetknąć w przypadku prowadzenia pomiarów ich lepkości oraz testów przy wykorzystaniu technik ultradźwiękowych. Zebrany materiał badawczy, uzupełniony systematycznymi badaniami w dłuższej perspektywie czasowej, pozwoli na opracowanie wytycznych, które w przyszłości mogą posłużyć do opracowania przemysłowej metody badań zolo-zele przy wykorzystaniu technik ultradźwiękowych, która może być wykorzystana w zakładowym systemie kontroli jakości tych materiałów.

F. Rozwiązania alternatywne:

W badaniach ultradźwiękowych zaobserwowano zarówno zmiany prędkości propagującej się fali jak i jej amplitudy. W raporcie zaprezentowano jedynie analizę prędkości, ponieważ zmiany amplitudy były dużo mniejsze. W celu poprawienia precyzji, dzięki której możliwa byłaby analiza tych dwóch parametrów, Wykonawcy proponują zastosowanie, metody fali ciągłej z wykorzystaniem efektów rezonansowych. Jednakże zastosowanie takiego alternatywnego rozwiązania wymaga większych nakładów finansowych związanych z precyzyjnym wykonaniem układu pomiarowego i wyposażeniem go w bardzo czułą elektronikę.

W badaniach wiskozymetrycznych zaobserwowano zmiany lepkości żelu dla różnych proporcji substratów produkowanego żelu. Dlatego, jako możliwą alternatywę Wykonawcy widzą inną ścieżkę badawczą polegająca na opracowaniu metody pomiarowej w oparciu o metody wiskozymetryczne i densytometryczne. Jednakże, są one bardziej kłopotliwe z punktu widzenia zastosowania w zakładowym systemie kontroli jakości w czasie rzeczywistym, ponieważ wymagają spełnienia ostrych reżimów temperaturowych, kontroli własności substratów przed wprowadzeniem do reaktora, inwestycji w specjalistyczny sprzęt pomiarowy oraz przeszkolenia pracowników, co wiąże się z oddelegowaniem jednego z pracowników (lub zatrudnieniem dodatkowego pracownika) do kontroli jakości żelu.

4. POTWIERDZENIE REALIZACJI USŁUGI

Data

Podpis Wykonawcy Usługi

Pieczętka Wykonawcy Usługi

5. POTWIERDZENIE AKCEPTACJI REALIZACJI USŁUGI

Data

Podpis Zamawiającego

Pieczętka Zamawiającego