



**Politechnika
Śląska**



Innowacyjne badania młodych naukowców

Redakcja naukowa:

dr inż. Mirosław Bonek

mgr inż. Barbara Balon

mgr inż. Łukasz Kohlbrenner

dr inż. Andrzej Kubik

mgr inż. Katarzyna Turoń

**Instytut Materiałów Inżynierskich
i Biomedycznych Wydział Mechaniczny
Technologiczny Politechnika Śląska**



IMIliB

Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Politechnika Śląska w Gliwicach
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice tel. +48 (32) 2371322
fax. +48 (32) 2372281

Redakcja techniczna i skład komputerowy
mgr inż. Łukasz Kohlbrenner, mgr inż. Katarzyna Turoń, dr inż. Andrzej Kubik,
mgr inż. Barbara Balon

Recenzenci:

G. Chladek, A. Chrobok, J. Górka, M. Hetmańczyk, K. Janerka, K. Kalinowski,
A. Klimanek, T. Krawczyk, A. Kudelko, K. Lukaszewicz P. Malinowski,
B. Oleksiak, B. Orlińska, T. Ponikiewski, M. Uhrčík, M. Wilk

Materiały są opublikowane na podstawie oryginałów dostarczonych
przez Autorów, zaopiniowanych przez Zespół Recenzentów.

Wydano za zgodą
Dyrektora
Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Politechniki Śląskiej w Gliwicach
© Copyright by IMiB
Gliwice, 2019

Wszystkie opublikowane materiały stanowią utwór podlegający ochronie na mocy prawa autorskiego. Utwór ten w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych. Ponadto utwór ten nie może być umieszczany ani rozpowszechniany w postaci cyfrowej zarówno w Internecie, jak i w sieciach lokalnych, bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich.

Seria wydawnicza:

Prace Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Politechniki Śląskiej w Gliwicach
Publikacja online Wrzesień 2019

ISBN 978-83-65138-25-5

Komitety Organizacyjny IV Międzynarodowej Interdyscyplinarnej Konferencji Doktorantów Uczelni Technicznych

Przewodniczący Konferencji:

dr hab. inż. Tomasz Tański, prof. PŚ

Komitety Naukowy Konferencji:

dr hab. inż. Marek Roszak, prof. PŚ

dr inż. Mirosław Bonek

dr inż. Zbigniew Brytan

dr inż. Tomasz Gawel

dr inż. Paweł Jarka

dr inż. Jacek Gawlik

dr inż. Aleksandra Mierzejowska

dr inż. Wiktor Matysiak

Komitety Organizacyjny Konferencji:

mgr inż. Monika Karoń

mgr inż. Adam Niewiadomski

mgr inż. Katarzyna Turoń

mgr inż. Barbara Balon

mgr inż. Mariusz Zalewski

mgr inż. Łukasz Kohlbrenner

mgr inż. Anna Kędzia

mgr inż. Amadeus Jagieła-Zajac

mgr inż. Piotr Latos

mgr inż. Barbara Lisiecka

mgr inż. Monika Olesiejuk

mgr inż. Liwia Sozańska-Jędrasik

mgr inż. Monika Żogała

mgr Małgorzata Sołyńska-Rąb

Słowo wstępne

Szanowni Państwo,

IV Międzynarodowa Interdyscyplinarna Konferencja Doktorantów Uczelni Technicznych odbyła się w dniach 10-12 kwietnia 2019 roku w Hotelu Jaskółka w Ustroniu. Funkcję organizatorów konferencji pełnili członkowie Uczelnianej Rady Samorządu Doktorantów, Biuro Karier Studenckich oraz Biuro ds. Osób Niepełnosprawnych. Liczba uczestników przekroczyła 70 osób. Motyw przewodni konferencji, to przegląd prac naukowo-badawczych realizowanych przez doktorantów Politechniki Śląskiej i innych zaprzyjaźnionych uczelni technicznych. W trakcie trwania IV Międzynarodowej Interdyscyplinarnej Konferencji Doktorantów Uczelni Technicznych uczestnicy przedstawili swoje osiągnięcia naukowe podczas sesji plenarnych o przewodnim tytule: Innowacyjne badania młodych naukowców. W ramach konferencji odbyły się szkolenia i warsztaty dla uczestników zorganizowane przez Biuro Karier Studenckich oraz Centrum Inkubacji i Transferu Technologii Politechniki Śląskiej.

Autorami poszczególnych artykułów zamieszczonych w niniejszej publikacji są młodzi, ambitni doktoranci. Czytelnik ma możliwość zaznajomienia się z różnorodną i innowacyjną tematyką naukowo-badawczą realizowaną obecnie w poszczególnych jednostkach Politechniki Śląskiej.

Komitety organizacyjny konferencji w szczególności serdecznie dziękuje:

- wszystkim Uczestnikom IV Międzynarodowej Interdyscyplinarnej Konferencji Doktorantów Uczelni Technicznych za przybycie, aktywny udział oraz ciekawą merytoryczną dyskusję,
- Prorektorowi ds. Studenckich i Kształcenia dr. hab. inż. Tomaszowi Trawińskiemu, prof. PŚ za zaangażowanie w organizację konferencji i obecność,
- Kierownikowi Biura Karier Studenckich Pani Małgorzacie Sołtyńskiej-Rąb za zaangażowanie w organizację konferencji, obecność, ufundowanie części nagród i przygotowanie bloków warsztatowo-szkoleniowych,
- Przedstawicielom przemysłu za interesujące prezentacje przedstawiające realia funkcjonowania otoczenia społeczno-gospodarczego.

Spis treści

Rola plastyfikatorów w przemyśle Natalia Barteczko	7
Wpływ intensywności prędkości uderzenia na niszczenie cząstkami stałymi w środowisku wodnym stali X10CrAlSi18 Marta H. Buszko, Alicja K. Krella, Grzegorz Gajowiec	22
Analiza termiczna – skuteczna metoda kontroli jakości ciekłego żeliwa Bogdan Cygan, Jan Jezierski, Bogusław Krzywoń	34
Immobilizacja <i>N</i> -hydroksyftalimidu Gabriela Dobras	44
Wear of endodontic rotary instruments Patricia Hanusová, Peter Palček, Milan Smetana	56
Pneumatic engines - technologies review Zuzanna Kaczor, Zbigniew Buliński	66
The Use of Nanomaterials in Concrete Sofija Kekez, Agnieszka Koziolek	75
Potencjał aplikacyjny pochodnych 1,2,4-triazolu Anna Kędzia, Agnieszka Kudelko	84
Wpływ wypełniaczy mineralnych na właściwości polipropylenu Kamil Kołtało	95
Przetapianie laserowe powierzchni żeliwa sferoidalnego Aleksandra Kotarska	108
Ciecze jonowe jako materiały do wytwarzania wysoce pojemnych baterii Piotr Latos	116
Koncepcja nowego typu bezstopniowej przekładni rowerowej Julian Malaka	126

Badania nad syntezą pochodnych 2-amino-1,3,4-oksadiazolu i 2-amino-1,3,4-tiadiazolu jako potencjalnych prekursorów barwników azowych Monika Olesiejuk, Marcin Łuczyński, Agnieszka Kudelko	136
Analiza spawalniczych cykli cieplnych z wykorzystaniem środowiska Sysweld Tomasz Poloczek	160
Nowa metoda wykrywania aeracji pomp wyporowych Dominik Rabsztyń, Klaudiusz Klarecki	169
Ukierunkowane kompozytowe nanowłókna PEO/HA z dodatkiem nanocząstek srebra Weronika Smok, Wiktor Matysiak, Tomasz Tański	184
TGA and DSC kinetic study for modelling solar pyrolysis of waste wood Szymon Sobek, Sebastian Werle	198
Nowoczesne technologie w produkcji <i>fine chemicals</i> Anna Szelwicka	210
Wpływ Ce, La i Nd na morfologię i skład chemiczny wtrąceń niemetalicznych w stalach HSLA Anna Wojtacha, Marek Opiela	223
Badanie wpływu parametrów druku w procesie SLM na własności stali 316L Anna Woźniak, Marcin Adamiak	233
Erozja kawitacyjna austenitycznej stali nierdzewnej 1.4541 Dominika E. Zakrzewska, Alicja K. Krella, Grzegorz Gajowiec	246
Inteligentni pomocnicy – środki kontrastowe w magnetycznym rezonansie jądrowym Mariusz Zalewski	257

Natalia Barteczko¹

Rola plastyfikatorów w przemyśle

1. Wprowadzenie

Tworzywa sztuczne rozwijały się jako materiały zaczynając od nowatorskiego wynalazku, aż po kluczowy składnik w każdej branży. W ostatnich latach całkowicie zdominowały rynek ze względu na swoje nieograniczone zastosowania. Ich niewielka gęstość, doskonałe właściwości termoi elektroizolacyjne, odporność na wiele czynników, niekorozyjność, przezroczystość oraz plastyczność sprawia, że stosuje się je w produkcji opakowań, budownictwie, transporcie, przemyśle elektrycznym i elektronicznym, rolnictwie, medycynie oraz sporcie [1]. Dodatkowym atutem tworzyw sztucznych jest możliwość projektowania ich pod kątem konkretnych właściwości stosując różnego rodzaju dodatki np. wypełniacze wzmacniające, pigmenty, środki spieniające, plastyfikatory itp. Modyfikowanie polimerów sprawiło, że dodatki zaczęły odgrywać przeważającą rolę w przemyśle polimerowym zarówno pod kątem technicznym jak i ekonomicznym. Do najpopularniejszych z nich zaliczamy plastyfikatory, gdyż stanowią około jedną trzecią światowego rynku dodatków do tworzyw sztucznych pod względem zużycia [2].

2. Plastyfikatory

Plastifikatorem nazywa się substancję zawartą w materiale, która zwiększa jego elastyczność, obrabialność i rozciągliwość. Funkcję plastyfikatorów pełnią zazwyczaj obojętne, organiczne substancje o niskiej prężności par (głównie estry), które reagują fizycznie z polimerami o dużej masie molowej tworząc jednorodną jednostkę fizyczną [3]. Plastyfikatory zmniejszają wtórne wiązanie łańcucha polimer-polimer i zapewniają większą mobilność makrocząsteczek, co powoduje powstanie bardziej miękkiej i łatwiej odkształcającej się masy [4]. Włączone są do amorficznej części polimerów, podczas gdy struktura i wielkość dowolnej części krystalicznej pozostaje niezmieniona [5]. Idealne plastyfikatory powinny być wysoce kompatybilne z polimerami, stabilne termicznie, niewrażliwe na promieniowanie ultrafioletowe (UV), odporne na wymywanie i migrację, niedrogie oraz nietoksyczne. Ze względu na ich wysoką różnorodność można je dobierać pod kątem konkretnego zastosowania [4]. Produkowane są w wyniku estryfikacji alifatycznych lub aromatycznych kwasów karboksylowych z odpowiednimi alkoholami.

Zmiękczacze można podzielić na wewnętrzne i zewnętrzne. Zewnętrzne plastyfikatory nie są połączone z łańcuchami polimerowymi wiązaniami

¹ Natalia.Barteczko@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://techorg.polsl.pl/>

pierwszorzędowymi, dlatego mogą zostać wymyte z produktu przez odparowanie, migrację lub ekstrakcję. Natomiast plastyfikatory wewnętrzne są z natury częścią plastiku, więc pozostają również częścią produktu [6]. Zastosowanie tego rodzaju plastyfikatorów w materiałach sprawia, że ich właściwości są zależne od temperatury.

Wśród plastyfikatorów wyróżniamy również dwie inne grupy. Pierwszą z nich są podstawowe plastyfikatory, które po dodaniu do polimeru poprawiają rozciągliwość (elastyczność) oraz miękkość polimeru, a drugą grupę stanowią wtórne plastyfikatory, które po dodaniu do tworzywa nie powodują jego zmian, ze względu na ograniczoną kompatybilność z polimerem, natomiast w połączeniu z podstawowym plastyfikatorem zwiększają plastyczność głównego plastyfikatora. Z tego powodu wtórne plastyfikatory nazwane są często przedłużaczami [7].

2.1. Ewolucja plastyfikatorów

Pierwsze tworzywo sztuczne zostało wyprodukowane w 1862 r. przez Alexandra Parkes'a w Londynie, natomiast koncepcja pierwszych plastyfikatorów pojawiła się dopiero pod koniec XIX wieku [8]. Początkowo do uplastyczniania stosowano naturalną kamforę oraz olej rycynowy, ale nie spełniały one oczekiwanych rezultatów. Punktem zwrotnym, który zapoczątkował erę plastyfikatorów estrowych było odkrycie w 1912 roku fosforanu trifenylu. Następnie pojawiły się fosforan trikrezolu (uznawany za najważniejsze odkrycie tamtych czasów, gdyż nadal jest stosowany), fosforan tributylu oraz octany gliceryny [4].

Estry kwasu ftalowego po raz pierwszy zastosowano jako plastyfikatory w 1920 roku. Był to ftalan dibutylu oraz wprowadzony 10 lat później ftalan bis(2-etyloheksylu), który zdominował rynek plastyfikatorów na bardzo długi czas. W 2008 roku zaliczano je do najpopularniejszych i najczęściej produkowanych plastyfikatorów. Do ich syntezy stosuje się kwas ortoftalowy lub bezwodnik ftalowy oraz odpowiedni alkohol (butan-1-ol lub 2-etylo-1-heksanol). W Europie Zachodniej ftalan bis(2-etyloheksylu) (DEHP), nazywany również ftalanem dioktylu (DOP), stanowił około 50 % ogólnego zużycia plastyfikatorów i był powszechnie uważany za standard przemysłowy. Wynika to ze środkowego umiejscowienia w zakresie właściwości plastyfikujących. DEHP (lub DOP) to ftalanowy ester 2-etylo-1-heksanolu, który wytwarza się przez aldolizację i uwodornienie aldehydu masłowego, natomiast sam aldehyd masłowy otrzymuje się w wyniku hydroformylowania propylenu. Rozpowszechniona sprzedaż tego plastyfikatora jest odzwierciedleniem jego wszechstronnego działania uplastyczniającego i zapewnienia odpowiednich właściwości dla wielu standardowych produktów. Ma on rozsądną wydajność plastyfikacji, szybkość topnienia i lepkość, co w połączeniu z konkurencyjną ceną, pozwala wyjaśnić popularność tego plastyfikatora [7]. Niestety w 2015 roku Unia Europejska wprowadziła dyrektywę, która zabrania produkcji plastyfikatorów ftalanowych z powodu ich toksyczności. W związku z tymi zmianami zaczęto zamykać

instalacje produkujące plastyfikatory ftalanowe w Europie, w tym również w Polsce [9].

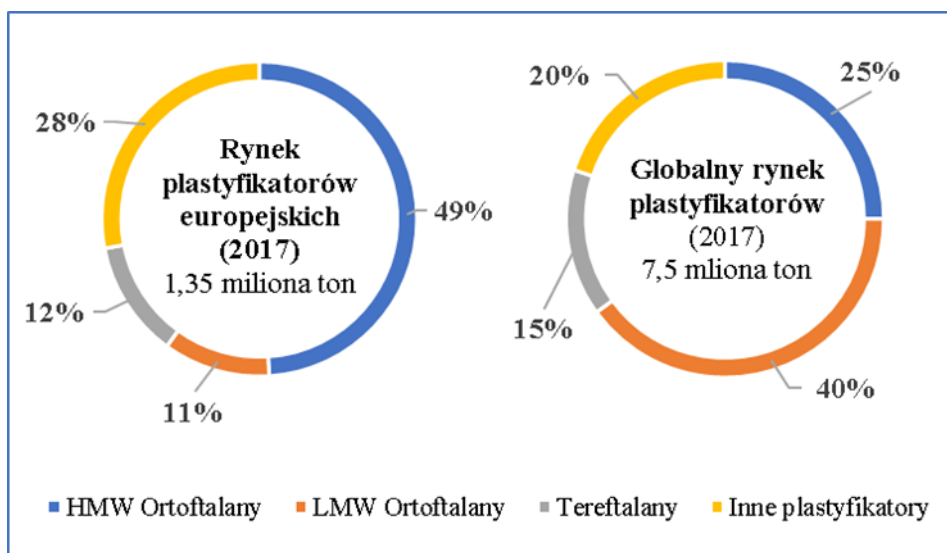
Siłą napędową w rozwoju specjalistycznych plastyfikatorów było zwiększenie się spektrum zastosowań tworzyw sztucznych, a w związku z tym zwiększyło się również zapotrzebowanie na tego typu dodatki. Ponadto wzrósł nacisk na wymagania jakościowe spowodowany licznymi regulacjami prawnymi dotyczącymi żywności, bezpieczeństwa zdrowotnego i przemysłowego. Różnorodne uregulowania oraz aspekty handlowe sprawiły, że w ciągu ostatnich 50 lat powstała szeroka gama dostępnych obecnie plastyfikatorów. Początkowo dostępne były estry kwasów tłuszczowych, benzoesany, winiany i chlorowane węglowodory, które spełniały nowe wymogi. Wkrótce dołączyły do nich estry kwasu adypinowego, azelainowego i sebacynowego.

Aktualnie w dalszym ciągu poszukuje się nowych alternatywnych plastyfikatorów. W ciągu ostatnich 60 lat oceniono ponad 30000 różnych substancji pod kątem ich właściwości plastyfikujących. Pośród nich tylko niewielka liczba, około 50, jest obecnie wykorzystywanych komercyjnie, gdyż tylko one spełniają rygorystyczne wymagania dotyczące wydajności, kosztów, dostępności, zdrowia i środowiska narzuconych przez rynek, użytkowników i organy regulacyjne [9].

2.2. Trendy w produkcji plastyfikatorów

Przemysł tworzyw sztucznych intensywnie się rozwija, dlatego przemysł plastyfikatorów, który jest z nim bezpośrednio związany również. W latach 90-tych roczna produkcja plastyfikatorów w USA wynosiła średnio 2 miliardy funtów z czego 1,25 miliardów funtów stanowiły ftalany [10]. Do końca XX wieku globalny popyt na plastyfikatory wzrósł do 10,1 mld funtów [2]. Aktualnie na świecie zużywa się 7,5 miliona ton zmiękczaczy, z czego 1,35 miliona ton w samej Europie. Największy rynek plastyfikatorów na świecie tworzą Chiny. Ich udział w produkcji stanowi 43 % całego zapotrzebowania na zmiękczacze. Za Chinami plasują się pozostałe kraje azjatyckie (16 %), Zachodnia Europa (14 %) oraz USA (12 %) [11]. W Polsce największym producentem plastyfikatorów jest Grupa Azoty ZAK S.A., która zajmuje 5 miejsce wśród głównych producentów plastyfikatorów w Europie, takich jak: Exxon Mobile czy BASF [12].

Ortoftalany ze względu na ich dobre właściwości plastyfikujące nadal są najczęściej stosowanymi plastyfikatorami. Wynika to z faktu, że w dalszym ciągu produkuje się je i stosuje w Chinach, Indiach oraz innych częściach Azji, Bliskiego Wschodu, Afryki i Ameryki Łacińskiej [4]. Na wykresie 1 przedstawiono dystrybucję zmiękczaczy na rynku europejskim i światowym.



Wykres 1. Dystrybucja plastifikatorów na rynku światowym i europejskim [13]

2.3. Plastifikatory w przemyśle

Polimerami, w których wykorzystuje się plastifikatory są poli(chlorek winylu) (PCW), poli(butyral winylu), poli(octan winylu), akrylany, celuloza, nylon oraz poliamidy. Natomiast najbardziej uplastycznionym tworzywem sztucznym jest PCW, gdyż skutecznie łączy się z plastifikatorem. Ponad 80 % wszystkich plastifikatorów stosowanych jest do uplastyczniania poli(chloru winylu) [9, 14] (88 % w Europie i 85 % w Ameryce Północnej) [2]. Zmiękczacze zapewniają PCW elastyczność niezbędną dla wielu różnych zastosowań np. w budownictwie (poszycia kabli, wykładziny podłogowe i ścienne) lub w przemyśle samochodowym (wykończenia, kable, uszczelnienia). Wykorzystanie plastifikatorów przedstawiono na wykresie 2.



Rysunek 2. Zastosowania plastyfikatorów [13]

Ilość dodawanego zmiękczacza zależy od efektu jaki chcemy osiągnąć w danym materiale. Na przykład nieplastyfikowany poli(chlorek winylu) stosuje się do produkcji rur i profili okiennych, zaś PCW z dodatkiem plastyfikatora znajdują zastosowanie w artykułach takich jak folie spożywcze, izolacje kabli, powłoki oraz podłogi. Stopień uplastycznienia polimerów w dużej mierze zależy od struktury chemicznej plastyfikatora, masy cząsteczkowej oraz grup funkcyjnych. Plastyfikatory o niskiej masie cząsteczkowej i niewielkiej liczbie grup polarnych zapewniają większą elastyczność [15].

Zmiękczacze dobiera się na podstawie następujących kryteriów [8]:

- kompatybilność plastyfikatora z danym polimerem,
- charakterystyka przetwarzania,
- pożądane właściwości termiczne, elektryczne i mechaniczne produktu końcowego,
- odporność na wodę, chemikalia, promieniowanie słoneczne, wietrzenie, brud, mikroorganizmy,
- wpływ plastyfikatora na właściwości reologiczne,
- toksyczność,
- analiza kosztów.

Estry kwasu ftalowego uznawane za najczęściej stosowane plastyfikatory na świecie są szeroko stosowane w termoplastycznych związkach do formowania

estrów celulozy, PCW i innych kopolimerów chlorku winylu [16]. Ftalany są przykładem związków, które łączą większość pożądanych właściwości jakie powinien posiadać plastifikator, takich jak [8]:

- minimalna interakcja z żywicami w temperaturze pokojowej,
- dobre właściwości fuzji,
- zadowalająca izolacja kabli,
- wytwarzanie wysoce elastycznych związków o odpowiedniej wytrzymałości na zimno,
- stosunkowo nietłotne w warunkach otoczenia,
- niska cena.

Zbiór tych wszystkich cech był przyczyną tak dużego sukcesu ftalanów. Natomiast ze względu na ich dużą popularność i szerokie zastosowanie były poddawane licznym badaniom toksykologicznym, podobnie jak pozostałe grupy plastifikatorów, które zaliczane są do najczęściej badanych substancji chemicznych. Wyniki tych badań potwierdziły, że ftalany mają szkodliwy wpływ na środowisko, więc zmniejszyło się ich znaczenie w przemyśle i od kilku lat zaczęto wycofywać je z rynku. Podobne kontrowersje dotyczące bezpieczeństwa miały miejsce w przypadku innych popularnych plastifikatorów [17].

2.4. Rodzaje plastifikatorów

Plastifikatory dalej ewoluują wraz z zapotrzebowaniem na specjalistyczne zastosowania, ale również dlatego, że wiele tradycyjnych plastifikatorów zostaje wycofanych z produkcji. Tak zmieniający się rynek sprawia, że różnorodność zmniejsza się z dnia na dzień.

Plastifikatory fosforanowe uznawane są za jedne z pierwszymi plastifikatorami do PCW [18]. Stosowane są głównie jako plastifikatory specjalistyczne, których celem jest poprawa ognioodporności tworzywa sztucznego. Wydajność ogniowa samego poli(chlorku winylu) w stosunku do innych materiałów polimerowych jest bardzo dobra ze względu na wysoką zawartość chlorowca, natomiast dodatek plastifikatorów powoduje jej obniżenie. W związku z tym, stosuje się estry fosforanowe, aby ponownie zwiększyć wydajność ogniową tworzywa. Wykazują one dobrą kompatybilność z PCW, zapewniają wysoką wydajność w niskich temperaturach, a także zwiększają elastyczność materiału [7].

Alkohole o podobnej długości łańcucha do tych stosowanych przy otrzymywaniu ftalanów można również poddać estyfikacji z kwasem adypinowym, w celu otrzymania plastifikatorów adypinianowych. Przykładowo, estyfikacja 2-etylo-1-heksanolu z kwasem adypinowym daje adypinian bis(2-etyloheksylu) (DEHA), znany również jako adypinian dioktylu (DOA). Estrы kwasu adypinowego znajdują duże zastosowanie jako zmiękczacze PCW, ponieważ pozwalają uzyskać lepsze wydajności w niskich temperaturach oraz wykazują niższą lepkość niż plastifikatory ftalanowe. Najczęściej stosuje się adypiniany C8-C10, gdyż przy większej liczbie atomów węgla zaczynają być niekompatybilne w stosunku do polimeru. Dodatkowo wykazują większą

zmiennosc oraz wyzszy stopien migracji niz ftalany, a takze wyzsza cene, ze wzgledu na ich specjalistyczne zastosowanie [7].

Kolejna grupa sa plastyfikatory poliestrowe oparte na produktach kondensacji propanodiolu lub butanodiolu z kwasem adypinowym lub rzadziej bezwodnikiem ftalowym. Dlugi lancuch polimeru, moze zostac zakonczony alkoholem lub kwasem jednoprotanowym. Materiały te znalazły szerokie zastosowanie przez ich wyjątkowo niską lotność i wysoką odporność na ekstrakcję chemiczną. Ze wzgledu na wyzsza masę cząsteczkową w porównaniu z innymi plastyfikatorami, materiały te posiadają niezwykle wysoką lepkość, co moze w niektórych przypadkach powodować problemy z ich przetwarzaniem [7].

Estry trimelitanu sa wytwarzane poprzez estryfikację szeregu alkoholi bezwodnikiem trimelitowym (TMA), który ma podobną strukturę do bezwodnika ftalowego, z wyjątkiem trzeciej grupy funkcyjnej (COOH) w pierścieniu aromatycznym. Typowymi estrami w tej grupie sa trimelitan tris-2-etyloheksylowy (trimelitan trioktylu, TOTM), L79TM (ester mieszanych półliniowych alkoholi C7 i C9) i L810TM (ester mieszanych liniowych alkoholi C8 i C10). Podstawową cechą tych estrów, gdy sa przetwarzane z PCW, jest ich niska lotność [7].

Alternatywą dla plastyfikatorów ftalanowych mogą być również tereftalany, a w szczególności tereftalan bis(2-etyloheksylu) ze wzgledu na swoje odmienne właściwości toksykologiczne. Otrzymuje się go w tradycyjny sposób, w wyniku reakcji estryfikacji kwasu tereftalowego z wybranymi alkoholami. Jest to proces dwuetapowy, w którym każdy z etapów jest reakcją równowagową, katalizowaną za pomocą kwasów [19]. Wadą stosowania plastyfikatorów tereftalanowych jest dość problematyczny i energochłonny proces ich otrzymywania ze wzgledu na niską rozpuszczalność kwasu tereftalowego zarówno w alkoholach stosowanym do estryfikacji jak i w innych rozpuszczalnikach organicznych. Dlatego w dalszym ciągu poszukuje się nowych rozwiązań, a jednym z nich sa bursztyniany dialkylowe.

Bursztyniany dialkylowe sa alternatywą dla powszechnie stosowanych ftalanów na bazie ropy naftowej, które wykazują toksyczne właściwości. Do najpopularniejszych bursztynianów można zaliczyć bursztynian bis(2-etyloheksylu) (DOS), bursztynian diheksylu (DHS), bursztynian dibutylo (DBS) oraz bursztynian dietylo (DES). Wszystkie z wymienionych związków stosowane sa w głównej mierze jako plastyfikatory do poli(chlorek winylu). Najsukteczniejszymi z nich sa te z dłuższymi lancuchami alkoksylowymi (DOS i DHS). Wykazują takie same lub nawet lepsze właściwości plastyfikujące niz plastyfikatory ftalanowe. Bursztyniany z krótszymi lancuchami (DBS, DES) pozwalają osiągnąć podobne wyniki jak ftalany, ale przy wyższych stężeniach. Bursztyniany określane sa jako potencjalne biologiczne, trwałe i biodegradowalne odpowiedniki dla plastyfikatorów ftalanowych. Bursztynian bis(2-etyloheksylu) uznawany jest za najefektywniejszy plastyfikator wśród bursztynianów. Jest najbardziej lotnym i wydajnym zmiękcaczem. Wykazuje również dużą kompatybilność z polimerem oraz najdokładniejsze działanie,

dzięki czemu możliwe jest osiągnięcie wysokiej wydajności plastyfikacji. Bardzo często występuje w połączeniu z epoksydowanym olejem sojowym (ESO) [20, 21, 22].

W Polsce plastyfikatory nieftalanowe produkowane są wyłącznie przez Grupę Azoty ZAK S.A. w Kędzierzynie-Koźlu. Produkcję Oxoviflexu™ (tereftaln bis(2-etyloheksylu)) rozpoczęto w 2015 roku. Jest to jedna z pierwszych i najnowocześniejszych instalacji na świecie produkująca tego typu plastyfikatory, której zdolność produkcyjna wynosi 50 tys. ton na rok [23]. Natomiast w 2018 roku spółka planuje rozpoczęcie produkcji innych specjalistycznych plastyfikatorów poliestrowych, w tym również nowych biopochodnych plastyfikatorów polibursztynianowych, dzięki uruchomieniu w 2016 roku projektu „Estry Specjalne” [24]. W tabeli 1 przedstawiono plastyfikatory z konkretnymi przykładami ich zastosowania.

Tabela 1. Właściwości i zastosowanie komercyjnych plastyfikatorów

Plastyfikator	Właściwości	Przykłady	Zastosowania
Ftalany	Doskonała kompatybilność, niska lotność, wodoodporny, niedrogi	DEHP, DIDP, DINP, DITDP, DBP	Tworzywa medyczne, podłogi, pokrycia ścian, kable, zabawki, zasłonki prysznicowe, opakowania żywności, części samochodowe
Fosforany	Trudnopalny, odporny na wysoką temperaturę, przyspiesza termiczną degradację PWC, nieodpowiedni dla niskich temperatur i kontaktu z żywnością.	Fosforan trifenylu, fosforan tris(2-etyloheksylu), fosforan trikrezolu	Wytłoczki, pochodne plastizolu z nylonem, sulfonamidami i inne wysoce polarne związki, PWC, poliakrylany, pochodne celulozy, kauczuki syntetyczne.
Adypiniany	Niska lepkość, powodują niższą kruchość niż ftalany, stosunkowo lotne	Adypinian dibutyłu, adypinian bis(2-etyloheksylu), adypinian diisodecylu	Części samochodowe i wnętrza samolotów.
Azelainiany	Niska temperatura plastyczności, mniej wrażliwe na wodę niż adypiniany	Azelainian bis(2-etyloheksylu)	Żywiec celulozowe i elastomery, stosowany do kontaktu z żywnością, z PET, poliestry.
Sebacyniany	Doskonała wydajność w niskiej temperaturze	Sebacynian dibutyłu, sebacynian dioktylu	Sebacynian dibutyłu do poliizoprenu, kontakt z żywnością, tworzywa medyczne i farmaceutyczne.

Tabela 1 cd. Właściwości i zastosowanie komercyjnych plastyfikatorów

Plastyfikator	Właściwości	Przykłady	Zastosowania
Epoksydowane estry kwasów tłuszczowych	Bardzo niska lotność, środki dyspergujące pigmenty w plastyfikatorze PWC, synergistyczny efekt termostabilizujący	Epoksystearynian butylu, epoksystearynian cykloheksylu	PCW i jego kopolimery
Benzoesany	Wysoko solwatujące, niska wrażliwość na wilgotność, doskonała odporność na organiczne ekstrakcje, odporność na promieniowanie UV, dobre właściwości żelujące, wysoka lepkość	Benzoplast ®, Beznoflex ®	Podłogi winylowe, kleje, uszczelnienia lateksowe, połówki, tusze, kleje topliwe
Poliestry	Bardzo niska lotność, wysoka odporność na ekstrakcje i migracje, wydłużenie trwałości elastycznych artykułów, poprawiają odporność na warunki atmosferyczne, lepkie	PEG, Admex ®, Paraplex ®	Kompatybilny z PCW, octanem celulozy, folie, arkusze, podłogi, pokrycia, izolacje kabli
Trimelitany	Niska lotność, dobra odporność na wodę, stabilne w wysokiej temperaturze, podobne do ftalanów pod względem kompatybilności i skuteczności plastyfikacji, mniejsza tendencja migracji, wysoka cena	Trimelitan trioktylu, trimelitan oktyldibenzylu	Rurki PWC, torby do przechowywania krwi, rurki do hemodializy, cewniki
Estry kwasy sulfonowego i sulfamidy	Mniej lotne niż ftalany, odporne na warunki atmosferyczne, odporne na roztwory alkaliczne, niekompatybilny z PCW	Benzoesosulfonian butylu, toluenosulfamid	PWC, żywice na bazie poliamidu i celulozy

Tabela 1 cd. Właściwości i zastosowanie komercyjnych plastifikatorów

Plastifikator	Właściwości	Przykłady	Zastosowania
Estry kwasów monokarboksylowych	Estry z niskimi alkoholami są bardzo lotne, wrażliwe na wodę, nie wykazują dużej kompatybilności z polimerami	Mrówczan n-butyłu, mleczan etylu	Środki smarne, wtórne plastifikatory,
Epoksydowane oleje roślinne	Odporność na ciepło i światło, odporność na ekstrakcję	Epoksydowany olej sojowy, epoksydowany olej z siemienia lnianego	Głównie jako stabilizatory ciepła
Chlorowane węglowodory	Trudnopalny, ograniczona kompatybilność, ma zapach wysoka lepkość, dość dobra kompatybilność	Polichlorowane bifenyle, polichlorowany 1-dodeken, 1-tetradeken, 1-heksadeken	Wtórny plastifikator
Cytryniany	Nietoksyczny, przeznaczony dla medycznych tworzyw sztucznych	Citroflex	PWC, przewody elastyczne, medyczne tworzywa sztuczne, opakowania żywności
Oligomery	Odporność na migrację, ekstrakcję i wietrzenie, mniejsza lotność,	Fyrolflex ®	Przemysł samochodowy, morski i lotniczy
Elastomery	Odporność na migrację, zmydlanie, stabilne w wysokich temperaturach	Kauczuk nitrylowy, kopolimery octanu winylu,	Pokrycia tablic, pokrowce, podeszwy do butów, izolacje kabli, rury, artykuły do wnętrza samolotu

Źródło: [6, 8, 10, 16, 25, 26, 27, 28]

2.5. Wyzwania techniczne

Wraz z dojrzewaniem przemysłu plastifikatorów podjęto szereg wyzwań technicznych w celu ulepszenia receptur i rozwiązania problemów związanych z końcowym ich zastosowaniem. Niektóre kwestie związane są z parowaniem lub degradacją tradycyjnych plastifikatorów ze względu na ich lotność lub podatność na promieniowanie UV, migrowaniem plastifikatorów do innych substancji polimerowych i otoczenia oraz podejrzeniem działania rakotwórczego na wiele organizmów żywych [4]. Te niedogodności sprawiają, że producenci podczas wyboru dodatku muszą brać pod uwagę nie tylko właściwości zmiękczaczy, ale również ich wpływ na zdrowie i środowisko.

Po odkryciu toksycznych właściwości ftalanów rozpoczęto masowe sprawdzanie jakie ilości tych związków mogą się uwalniać do otoczenia. Miało to ogromne znaczenie ze względu na fakt, że 10 % wszystkich plastifikatorów

ftalanowych stosowanych jest głównie w tworzywach wykorzystywanych w medycynie np. w rurkach do dializy, torebkach na krew itp. [29]. Tworzywa te zawierają od 30 do 80 % ftalanów, które mogły przenikać do otoczenia, w tym np. do krwi [30]. Związki te znajdowały się również w zabawkach do dzieci, ale na szczęście poziom narażenia tą drogą był mniejszy niż krytyczny limit wynoszący 69 mg/kg na dzień. Zaobserwowano również, że plastyfikatory na bazie ftalanów mają niekorzystny wpływ na rośliny, ponieważ filtry z octanu celulozy uplastycznione ftalanem dietylu wykazały silną fitotoksyczność w ogórkach pod wpływem promieni UV-B [31]. Wszystkie przypadki, pokazały jak duży wpływ mogą mieć nie tylko szkodliwe tworzywa sztuczne na środowisko, ale także substancje dodatkowe, które w sobie zawierają.

Opracowano kilka metod, które zmniejszają wymywanie plastyfikatorów do płynów fizjologicznych, a także różnych rozpuszczalników organicznych i nieorganicznych, a także ograniczają migrację do ośrodków stałych i gazowych. Metody te różnią się poziomem złożoności, a także kosztem. Jedną z metod jest modyfikacja powierzchni, która poprawia biokompatybilność z polimerem, bez pogorszenia właściwości mechanicznych oraz zapobiega migracji i ługowaniu zmiękczaczy [32]. Wyróżniamy tutaj 4 różne rozwiązania: sieciowanie powierzchniowe, modyfikację hydrofilowości/lipofilowości powierzchni, ekstrakcję powierzchniową oraz powłokę pokrywającą powierzchnię. Pozostałe metody to m.in. użycie polimerycznych plastyfikatorów lub oligomerów, zastosowanie alternatywnych plastyfikatorów lub alternatywne polimery.

2.6. Alternatywne plastyfikatory – plastyfikatory do polimerów biodegradowalnych

Biodegradowalne polimery zyskały wiele uwagi w zastosowaniach środowiskowych i biomedycznych. Utylizowane w środowisku biologicznym polimery ulegają biodegradacji i są całkowicie przekształcane w produkty biologiczne takie jak biogaz lub biomasa po określonym czasie. Te polimery jak również produkty ich degradacji nie mogą powodować szkodliwych skutków dla środowiska. W pełni biodegradowalne syntetyczne polimery to m.in. poli(kwas mlekowy) lub polikaprolakton [33].

Plastyfikatory przeznaczone do tworzyw biodegradowalnych obarczone są wyższymi wymaganiami, gdyż będą one uwalniane do środowiska podczas normalnego użytkowania produktu. Ze względu na rozpowszechnienie i komercyjne zastosowanie biodegradowalnych polimerów rozpoczęto poszukiwania kompatybilnych plastyfikatorów, które również będą ulegały biodegradacji.

Najważniejszym czynnikiem determinującym biodegradowalne polimery to szybkość degradacji produktu. Przebadano wiele plastyfikatorów do stosowania z polimerami biodegradowalnymi i wyróżniającą grupą okazały się plastyfikatory cytrynianowe, które stanowią biodegradowalne estry. Handlowo dostępne cytryniany to: cytrynian trietylu, cytrynian tributylu, acetylotrietylu oraz acetylotributylu [34]. Próby cytrynianów przeprowadzono na polilaktydzie

(PLA). Wyniki badań były satysfakcjonujące, szczególnie efekty termiczne i mechaniczne. Dodatkowo cytryniany pozwoliły na zmniejszenie szybkości degradacji PLA. Niestety zauważono znaczną utratę plastifikatora podczas przetwarzania polimeru, zwłaszcza z cytrynianem o niższej masie cząsteczkowej.

Kolejną klasą związków, które zbadano jako plastyfikatory do polimerów biodegradowalnych były poliole. Glicerol zmniejsza degradację termoplastycznej skrobi wzmocnionej włóknami celulozowymi [35]. Wykazano, że wzrost zawartości glicerolu pozytywnie wpływa na degradację łańcucha. Wśród plastifikatorów alternatywnych wyróżnia się też substancje takie jak glikol etylenowy, propylenowy czy glicerol.

Zespół Tarvainen'a zbadał skuteczność dwóch bezwodników kwasu n-alkenylobursztynowego (ASA), oraz bezwodnika 2-oktenylobursztynowego (OSA) jako plastifikatorów dla etylocelulozy. OSA jest zwykle stosowany do zwiększenia rozpuszczalności skrobi, a także w przemyśle chemicznym i papierniczym, jako inhibitor korozji w fazie olejowej. Eksperyment miał na celu zbadanie skuteczności plastyfikacji długich łańcuchów węglowodorowych z dostępnymi grupami karbonyłowymi. Cytrynian trietylu (TEC) i sebacynian dibutyłu zastosowano jako plastyfikatory odniesienia. Ze względu na doskonałe właściwości mechaniczne (twarda struktura folii o znacznej elastyczności) i niską przepuszczalność uplastycznionych folii, ASA oraz OSA, okazały się idealnymi plastifikatorami dla powłok opartych na etylocelulozie przy stężeniach 30 % lub wyższych [36].

Szerokie zastosowanie polimerów w opakowaniach jednorazowego użytku oraz w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym wzbudziło zainteresowanie nad biodegradowalnymi plastifikatorami jako alternatywą dla konwencjonalnych zmiękczaczy, które nie ulegają degradacji. Wraz z rozwojem biodegradowalnego przemysłu tworzyw sztucznych, ze względu na rosnące obawy dotyczące wpływu trwałych tworzyw sztucznych na środowisko, zainteresowanie biodegradowalnymi plastifikatorami nadal rośnie.

3. Podsumowanie

Plastyfikatory stanowią główną część przemysłu tworzyw sztucznych. Różnorodne zastosowanie plastików w wielu dziedzinach w dużej mierze zależy od wprowadzonych dodatków takich jak plastyfikatory. W minionym stuleciu przemysł plastifikatorów przeszedł szereg wyzwań technicznych, które pojawiły się w momencie, gdy odkryto, że tradycyjne plastyfikatory mają szkodliwy wpływ na zdrowie i środowisko. Rozpoczęto pracę nad tym, aby ograniczyć ich emisję z tworzyw sztucznych. Zmniejszono wymywanie i migrację plastifikatorów stosując nowe metody, które zapobiegają tym zjawiskom. Opracowane zostały indywidualnie rozwiązania dla każdego przypadku. Ponadto rozpoczęto poszukiwania plastifikatorów, które poprawią biokompatybilność elastycznych tworzyw sztucznych szeroko stosowanych w medycynie. Trwale w wysokiej temperaturze plastyfikatory są aktualnie priorytetem wśród materiałów

spełniających wymagania środowiskowe. Opracowane zostały także nowe zmodyfikowane plastyfikatory, które nadają polimerom niepalne właściwości.

Wraz ze znacznym wzrostem na rynku polimerów biodegradowalnych, znaczna część badań koncentruje się na materiałach wytwarzanych z naturalnych polimerów o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych (posiadających status GRAS – Generally Recognised As Safe) [37] i doбором pod tym kątem zmiękczaczy, które będą w stanie zapewnić elastyczność takim polimerom.

W miarę rozwoju przemysłu tworzyw sztucznych pojawiają się nowe wyzwania dla przemysłu plastyfikatorów. Są to dwa rynki produkcyjne ściśle ze sobą powiązane. Różne podejścia do rozwiązania problemów tradycyjnych plastyfikatorów, które stosowane są w wielu tworzywach sztucznych sprawiły, że przemysł specjalistycznych plastyfikatorów dalej się rozwija.

Literatura

1. <https://www.plasticseurope.org/pl/about-plastics/what-are-plastics> (Dostęp: 03.06.2019r).
2. Lemer I.: Plasticizers to reach \$8 billion by 2004, Look Smart Ltd; 2003 http://www.findarticles.com/cf_dls/m0FVP/9_258/
3. Sears J.K., Darby J.R.: The Technology of Plasticizers, Wiley and Sons, (New York), 1982.
4. Rahman M., Brazel C.S.: The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges, Elsevier, (Tuscaloosa), 2004.
5. Fedorko P., Djurado D., Trznadel M., Dufour B., Rannou P., Travers JP.: Insulator – metal transition in polyaniline induced by plasticizers, Elsevier, (Grenoble), 2003.
6. Frados J.: Plastics engineering handbook. 4th ed., Van Nostrand Reinhold, (New York), 1976.
7. Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, Plasticizers, Wiley-VCH, 2008.
8. Gachter R., Muller H.: Plastics additives handbook. 3rd ed., Carl Hanser Verlag, (Munich-Viena), 1990.
9. <https://www.plasticisers.org/regulation/> (Dostęp: 10.06.2019 r.).
10. Harper C.A.: Modern Plastics Handbook, McGraw Hill, (New York), 1994.
11. <https://www.wikiwand.com/en/Phthalate> (Dostęp: 10.06.2019 r.)
12. <http://oxoplast.com/wp-content/uploads/2015/08/Prezentacja-Segment-OXO-PL-2015-08-10.pdf> (Dostęp: 15.06.2019 r.).
13. <https://ihsmarkit.com/products/plasticizers-chemical-economics-handbook.html> (Dostęp: 10.06.2019 r.).
14. Stevens M.P.: Polymer chemistry an introduction, 3rd ed., Oxford University Press, (New York), 1994.
15. Moreno R.: The role of slip additives in tape casting technology: Part 2 - Binders and plasticizers, Wiley, (Westerville-Ohio), 1992.
16. Murphy J.: Additives for plastics handbook, 2nd ed., Elsevier, (New York), 2001.
17. Tickner J.A., Schettler T., Guidotti T., McCally M., Rossi M.: Health risks posed by use of di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) in PVC medical devices: a critical review, Wiley-Liss, (Massachusetts), 2001.
18. Carty P., White S.: Flammability studies on plasticized chlorinated poly(vinyl chloride), Polymer Degradation and Stability, (Stalford), 1999.

19. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Plasticizers, Wiley-VCH, (Weinheim), 1997.
20. Stuart A., Fan D., McCallum M.M., Mohanty D.: Poly(vinyl chloride) plasticized with succinate esters: synthesis and characterization; Springer-Verlag, (Mount Pleasant), 2010.
21. <http://www.anhuisunsingchem.com/NewsDetails-153.html> (Dostęp: 15.06.2019 r.).
22. Chaudhary B. I., Nguyen B., Smith P., Sunday N., Luong M., Zamanskiy A.: Bis(2-ethylhexyl) succinate in mixtures with epoxidized soybean oil as bio-based plasticizers for poly(vinyl chloride), Wiley, (Pennsylvania), 2015.
23. <https://www.topagrar.pl/articles/aktualnosci-branzowe-uprawa/oxoviflex-plastyfikator-przyszlosci/> (Dostęp: 18.06.2019 r.).
24. <https://oxoplast.com/produkty-specjalistyczne-dostosowanie-do-potrzeb-klienta-i-zrownowazony-rozwoj-czy-te-trendy-beda-ksztaltowaly-przyszlosc-przemyslu-plastyfikatorow/> (Dostęp: 18.06.2019 r.).
25. Krauskopf L.G.: Plasticizers: types properties and performance, Encyclopedia of PVC, 2nd ed, vol. 2., (New York), 1988.
26. Edenbaum J.: Plastics additives and modifiers handbook, Van Nostrand Reinhold, (New York), 1992.
27. Haim J., Hyatt D., International plastics handbook. 3rd ed., Hanser Gardner, (New York), 1995.
28. Audic J.L., Epailard F.P., Reyx D., Brosse J.C.: Cold plasma surface modification of conventionally and nonconventionally plasticized poly(vinyl chloride)-based flexible films: global and specific migration of additives into isooctane, Wiley and Sons, (Maine), 2001.
29. Wypych G.: Plasticizer types, Handbook of plasticizers, ChemTec Publishing, (Toronto), 2004.
30. Tullo A.H.: Plastics additives' steady evolution, American Chemical Society, (Michigan), 2000.
31. Tickner J.A., Rossi M., Haiama N., Lappe M., Hunt P.: The use of di(2-ethylhexyl) phthalate in PVC medical devices: exposure, toxicity and alternatives center for sustainable production, Lowell, (Massachusetts), 1999.
32. Krizek D.T., Mirecki R.M.: Evidence for phytotoxic effects of cellulose acetate in UV exclusion studies, Elsevier, (Beltsville), 2004.
33. Sun X.S., Te K.: Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid)/starch/methylenediphenyl diisocyanate blending with triethyl citrate, Wiley, (Manhattan-KS), 2003.
34. Labrecque L.V., Kumar R.A., Dave V., Gross R.A., McCarthy S.P.: Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid), Wiley and Sons, (Massachusetts), 1997.
35. Carvalho A.J.F., Zambon M.D., Curvelo A.A.S., Gandini A.: Size exclusion chromatography characterization of thermoplastic starch composites. 1. Influence of plasticizer and fibre content, Elsevier, (Sao Paulo), 2003.
36. Tarvainen M., Sutinen R., Peltonen S., Mikkonen H., Heikkilä K.V., Lehto V.P., Paronen P.: Enhanced film-forming properties for ethyl cellulose and starch acetate using n-alkenyl succinic anhydrides as novel plasticizers, Elsevier, (Kuopio), 2003.
37. Gottfried K., Sztuka K., Statroszczyk H., Kołodziejska I.: Biodegradowalne i jadalne opakowania do żywności z polimerów naturalnych, Politechnika Gdańska, (Gdańsk), 2008.

Rola plastifikatorów w przemyśle

Słowa kluczowe: plastifikator, tworzywa sztuczne, alternatywne plastifikatory, przemysł, biodegradowalne polimery

Streszczenie: Ludzkość od tysięcy lat używa plastifikatorów, aby uzyskać materiały miękkie i elastyczne. Początkowo wykorzystywano wodę do zmękczenia gliny, która była jednym z materiałów budowlanych. W dzisiejszych czasach materiałami konstrukcyjnymi są głównie tworzywa sztuczne, które również potrzebują odpowiednich zmękczaczy. Niesamowity rozwój i wszechstronne zastosowanie plastików sprawiło, że przemysł plastifikatorów również się rozwinął. Nowoczesne plastifikatory stanowią szeroką gamę chemikaliów, które zapewniają wysoką wydajność w szerokim zakresie zastosowań, w bezpieczny i zrównoważony sposób. Plastifikatory to bezbarwne i bezwonne ciecze, których nie można traktować jako zwykłe dodatki, takie jak pigmenty lub wypełniacze. Aktualnie ponad 85 % wszystkich plastifikatorów zużywanych w Europie jest wykorzystywanych do produkcji poli(chlorku winylu) w takich sektorach jak budownictwo czy motoryzacja. Ostatnie badania zmękczaczy skupiły się na wyzwaniach technologicznych takich jak wmywanie, migracja, odparowanie i degradacja, z których każdy ostatecznie prowadzi do pogorszenia właściwości termochemicznych tworzyw sztucznych. Zainteresowanie wzbudził również wpływ ulatniających się zmękczaczy na zdrowie i środowisko, gdyż badania toksykologiczne niektórych popularnych plastifikatorów okazały się pozytywne. Artykuł przedstawia historię i ewolucję tradycyjnych plastifikatorów dostępnych na rynku światowym, omawia niektóre problemy związane z ich końcowym zastosowaniem oraz aktualne rozwiązania tych problemów. Prezentuje również nadchodzące trendy w dziedzinie plastifikatorów, którymi są plastifikatory biodegradowalne, nietoksyczne i specjalistyczne.

The role of plasticizers in industry

Keywords: plasticizer, plastics, alternative plasticizers, industry, biodegradable polymers

Abstract: People have been using plasticizers to make a material soft and flexible for thousands of years. Water has been used to soften clay, which was one of the building materials. Nowadays, construction materials are mainly plastics, which also need suitable plasticizers. A significant growth of interest in plastics and versatile application of them caused that plasticizers industry has also developed. Modern plasticizers represent a wide range of chemistries bringing high performance in a wide array of applications in a safe and sustainable manner. Plasticizers are colorless and odorless liquids, which cannot be simply treated as additives like pigments or fillers. Today over 85 % of all plasticizers consumed in Europe are employed in PVC applications in sectors such as construction or automotive. Recent plasticizers research has focused on technological challenges including leaching, migration, evaporation and degradation of plasticizers, each of which eventually lead to deterioration of thermomechanical properties in plastics. The impact of evaporating plasticizers on health and environment is also worth of attention, since the toxicological tests of some popular plasticizers confirmed that they are toxic. The paper presents a history and evolution of the traditional plasticizers currently available in the world market, discusses some of the problems associated with the end uses of these plasticizers and reviews recent scientific approaches to resolve these problems. Upcoming trends in the world of plasticizers, which are biodegradable, non-toxic and specialized plasticizers, are also described.

Marta H. Buszko¹, Alicja K. Krella², Grzegorz Gajowiec³

Wpływ intensywności prędkości uderzenia na niszczenie cząstkami stałymi w środowisku wodnym stali X10CrAlSi18

1. Wstęp

Degradacja materiału wskutek cyklicznych uderzeń cząstek stałych zawieszonych w ciekłym medium o erodowaną powierzchnię nazywana jest erozją cząstkami stałymi. Erozja cząstkami stałymi jest złożonym zjawiskiem, które po raz pierwszy zostało szeroko opisane przez Finnie'ego [1] i Bitter'a [2] w latach 60. XX wieku. Proces zużywania erozyjnego charakteryzuje się powstawaniem i kumulowaniem uszkodzeń badanego materiału oraz generowaniem ubytków masy wskutek kolejnych uderzeń wywołanych cząstkami stałymi [3, 4]. Na ten rodzaj niszczenia narażone są urządzenia w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w przemyśle morskim np. turbiny wodne, zawory, rurociągi, śruby okrętowe, a także przemyśle wydobywczym: ropy / gazu, górnictwo np. rury przesyłowe [5÷7]. Problemy związane z niszczeniem urządzeń powodują poważne straty finansowe.

Degradacja materiału wskutek erozji cząstkami stałymi jest dodatkowo komplikowana przez interakcję wielu parametrów, takich jak warunki pracy (np. prędkość przepływu ciekłego medium, kąt uderzenia i koncentracja cząstek stałych oraz lepkość i temperatura cieczy), własności cząstek stałych (twardość, rozmiar, kształt) oraz erodowanego materiału (twardość, mikrostruktura, właściwości wytrzymałościowe) [1, 4, 5, 8]. Najpopularniejszym sposobem badania wpływu zmiennych wpływających na erozję i zrozumienia jej mechanizmów jest przeprowadzanie badań za pomocą aparatury badawczej. Najczęściej stosowane są stanowiska takie jak zbiornik zawieszinowy oraz stanowisko strumieniowe ze zwartym strumieniem wody [9, 10]. W celu zwiększania odporności erozyjnej stosowane jest przeprowadzenie odpowiedniej obróbki cieplnej, plastycznej, termomechanicznej, laserowej modyfikacji powierzchni oraz nakładanie powłok. Wymienione sposoby poprawiają

¹ marta.buszko@imp.gda.pl, Zakład Kawitacji, Ośrodek Hydrodynamiki, Instytut Maszyn Przepływowych PAN, <http://imp.gda.pl/o1/z3/>
Katedra Inżynierii Materiałowej i Spajania, Wydział Mechaniczny, Politechnika Gdańska, <http://mech.pg.edu.pl/>

² akr@imp.gda.pl, Zakład Kawitacji, Ośrodek Hydrodynamiki, Instytut Maszyn Przepływowych PAN, <http://imp.gda.pl/o1/z3/>

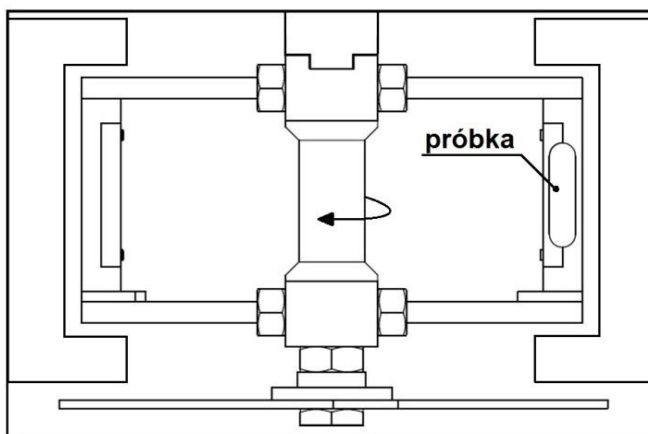
³ grzgajow@pg.edu.pl, Katedra Inżynierii Materiałowej i Spajania, Wydział Mechaniczny, Politechnika Gdańska, <http://mech.pg.edu.pl/>

odporność erozyjną (wydłużenie czasów między-serwisowych), jednak problemu erozji powierzchni nie eliminują [11÷14].

Celem niniejszej pracy jest analiza wpływu prędkości uderzenia cząstek stałych i przeprowadzonej obróbki cieplnej na proces niszczenia erozyjnego stali ferrytycznej X10CrAlSi18 pod kątem ubytków masy, twardości i chropowatości erodowanej powierzchni.

2. Stanowisko pomiarowe

Badania zostały przeprowadzone na stanowisku obrotowym typu zbiornik zawieszinowy, który jest przedstawiony na Rysunku 1. Stanowisko pomiarowe składa się z cylindrycznego zbiornika ze stali narzędziowej o pojemności 6,4 litra (159 mm wysokości i 247 mm średnicy), układu mieszającego oraz zestawu napędowego, w którego skład wchodzi silnik napędzający układ mieszający za pomocą przekładni pasowej. Na końcu układu mieszającego zamontowano łopatki mieszające mające na celu równomierne rozproszanie cząstek stałych w ciekłym medium oraz zapobieganie ich sedymentacji. Erodowane próbki umieszczone są w dwóch uchwytych mocujących równoległe do głównego wału napędowego w równych odległościach (85 mm). Próbki mogą być ustawiane pod różnymi kątami uderzenia. Zakres zmiany kąta wynosi od 0° do 90°, co 15°. Prędkość obrotową silnika regulowana jest za pomocą falownika.



Rysunek 1. Schemat stanowiska pomiarowego [Opracowanie własne]

3. Materiał i metodyka badań

Badania erozyjne przeprowadzono z użyciem próbek o wymiarach 40 x 10 x 4 mm ze stali ferrytycznej X10CrAlSi18 (Rysunek 2), której skład chemiczny oraz właściwości wytrzymałościowe zostały przedstawione odpowiednio w Tabeli 1 oraz Tabeli 2.

Tabela 1. Skład chemiczny stali X10CrAlSi18

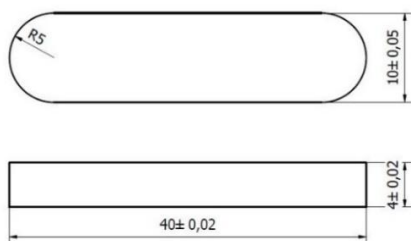
Norma PN-71/H- 86022	Zawartość pierwiastka, %								
	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	inne
	max. 0,12	max. 0,80	0,8-1,10	max. 0,040	max. 0,030	max. 0,30	17,00- 19,00	max. 0,50	Al 0,80 – 1,10

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [15]]

Tabela 2. Własności wytrzymałościowe stali X10CrAlSi18 w stanie dostawy

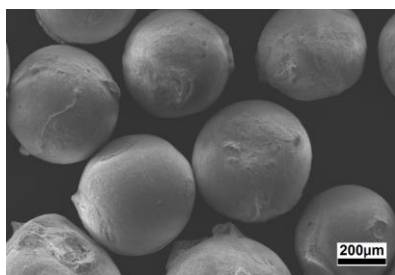
Twardość HB	Moduł Younga [GPa]	R _m [MPa]	R _{0,2} [MPa]	A [%]
<212	206	500-700	>270	>13

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [16]]



Rysunek 2. Wymiary próbki przeznaczonej do badań na stanowisku zbiornik zawieszinowy [Opracowanie własne]

Stal ferrytyczna X10CrAlSi18 była badana w stanie dostawy oraz po obróbce cieplnej polegającej na wyżarzaniu w piecu komorowym Nabertherm L3/11 w temperaturze 600°C przez 900 sekund. Chłodzenie próbek zostało przeprowadzone wraz z piecem. Próbki przed procesem obróbki cieplnej wyszlifowano na papierze o gradacji 240 w celu usunięcia zanieczyszczeń z powierzchni. Po obróbce cieplnej były ponownie szlifowane na papierze o gradacji 360, 500 i 800. Próbki w stanie dostawy zostały wyszlifowane na papierze ściernym o gradacji 240, 360 i 500. Następnie próbki umyto, wysuszono oraz zważono na wadze analitycznej 1 klasy dokładności XA 160 (dokładność pomiaru 0,1 mg).



Rysunek 3. Cząstki stałe (erodenty) użyte podczas badań erozyjnych [Opracowanie własne]

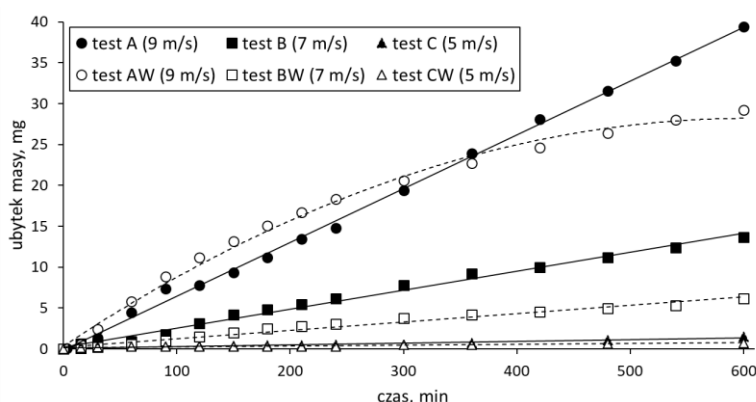
Badania erozyjne były przeprowadzone na stanowisku zbiornik zawieszinowy (Rysunek 1) przy kącie uderzenia 90° oraz prędkości obrotowej 1012 obr/min, 787 obr/min i 562 obr/min, co odpowiada prędkości liniowej (prędkości uderzenia) 9 m/s, 7 m/s i 5 m/s. Próbkki poddane badaniom zostały oznaczone następująco: stal X10CrAlSi18 bez obróbki cieplnej jako test A (9 m/s), test B (7 m/s) i test C (5 m/s), natomiast próbki ze stali X10CrAlSi18 po wyżarzaniu oznaczone zostały jako test AW (9 m/s), BW (7 m/s) i CW (5 m/s).

Medium roboczym była woda wodociągowa, do której dodano 858 g staliwnego ścierniwa kulistego (Rysunek 3) o średnicy $520\ \mu\text{m}$ i twardości 51 HRC. Koncentracja erodentów w zbiorniku wynosiła 12,5%, natomiast zagęszczenie 248 cząstek / cm^3 . Dla prędkości uderzenia 9 m/s, 7 m/s i 5 m/s całkowita energia kinetyczna cząstek stałych zanurzonych w wodzie wyniosła odpowiednio 34,8 J, 21,1 J i 10,8 J, natomiast dla pojedynczej cząstki 23,4 μJ , 14,1 μJ i 7,2 μJ .

Całkowity czas trwania testu erozyjnego był równy 600 minut. Początkowe czasy ekspozycji wynosiły 15 minut, następnie czas ekspozycji przy prędkości uderzenia 9 m/s i 7 m/s został wydłużony do 30 minut i 60 min, natomiast przy prędkości 5 m/s do 30 min, 60 min oraz 120 min. Po każdej ekspozycji próbki były myte, suszone i ważone w celu wyznaczenia krzywych erozyjnych. Ponadto, po każdym okresie ekspozycji przeprowadzano również pomiary chropowatości (5 krotnie na każdej próbce) z użyciem chropowatościomierza Mitutoyo SJ-301 oraz pomiary mikrotwardości na mikrotwardościomierzu INNOVATEST FALCON 401 (4 krotnie na każdej próbce) przy obciążeniu 500 gf i czasie wciskania wglębnika 10 sekund. Dodatkowo, po całkowitym teście erozyjnym obserwowano erodowaną powierzchnię za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) JEOL JSM-7800 F.

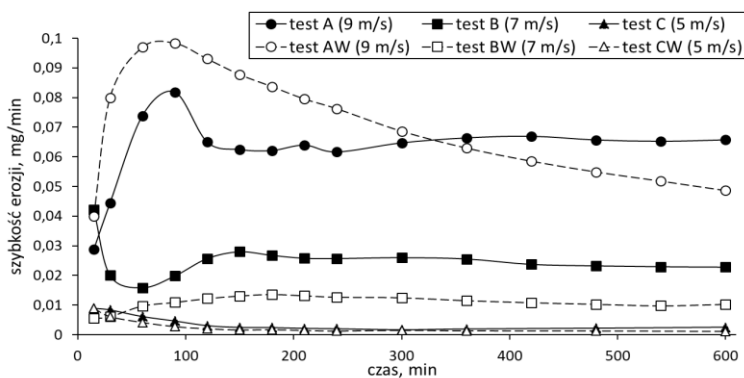
4. Wyniki badań i dyskusja

4.1. Ubytki masy i szybkości erozji



Rysunek 4. Krzywe erozyjne stali X10CrAlSi18 w stanie dostawy i po obróbce cieplnej
[Opracowanie własne]

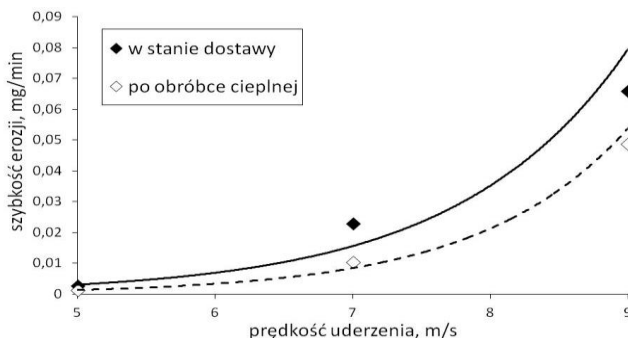
Krzywe erozyjne stali X10CrAlSi18 w stanie dostawy oraz po obróbce cieplnej przedstawiono na Rysunku 4. Końcowe ubytki masy stali X10CrAlSi18 w stanie dostawy podczas testu A były około 3-krotnie wyższe niż uzyskane w teście B i około 26 razy wyższe niż w teście C. Natomiast, ubytki masy stali po obróbce cieplnej uzyskane w teście AW były około 5-krotnie wyższe niż w teście BW i około 42-krotnie wyższe w stosunku do testu CW. Zatem, obróbka cieplna przyczyniła się do około 26% spadku ubytków masy w testach prowadzonych przy 9 m/s, o około 55% w testach prowadzonych przy 7 m/s oraz o około 52% w testach prowadzonych przy 5 m/s. Wzrost prędkości uderzenia o 2 m/s doprowadził do prawie dwukrotnego zwiększenia energii kinetycznej podczas testu B i BW oraz trzykrotnego wzrostu podczas testu A i AW w porównaniu do testu C i CW. Na Rysunku 5 przedstawiono zmiany szybkości erozji stali w czasie testu. Największy przyrost szybkości erozji wystąpił w początkowym okresie badań. Wartości maksymalnej szybkości erozji były zależne od prędkości uderzenia. Największą maksymalną szybkość erozji uzyskano podczas testu AW oraz A, co jest związane z największą prędkością uderzenia. Krzywe szybkości erozji lepiej niż krzywe erozyjne ukazują wpływ obróbki cieplnej na kinetykę niszczenia, tj. kinetykę spadku szybkości erozji w czasie. Porównując końcowe zmiany szybkości erozji testów przeprowadzonych po obróbce cieplnej oraz w stanie dostawy zaobserwowano spadek szybkości erozji około 1,5-krotny, 2,3-krotny i 3-krotny odpowiednio podczas testu AW, BW i CW.



Rysunek 5. Zmiana szybkości erozji w czasie dla stali X10CrAlSi18 w stanie dostawy i po obróbce cieplnej [Opracowanie własne]

Przeprowadzone badania wykazały, że energia kinetyczna cząstek stałych odegrała znaczącą rolę w mechanizmie erozji. Wraz ze wzrostem energii kinetycznej erodentów wzrastają ubytki masy, co również prowadzi do wzrostu szybkości erozji. Usuwanie warstwy wierzchniej odbywa się poprzez powtarzające się wielokrotnie uderzenia cząstek stałych o powierzchnię badanej stali ferrytycznej. Zmniejszenie szybkości erozji w późniejszych ekspozycjach podczas wszystkich testów było związane z umocnieniem warstwy wierzchniej w wyniku zgniotu (najlepiej obrazują to testy przeprowadzone przy 9 m/s).

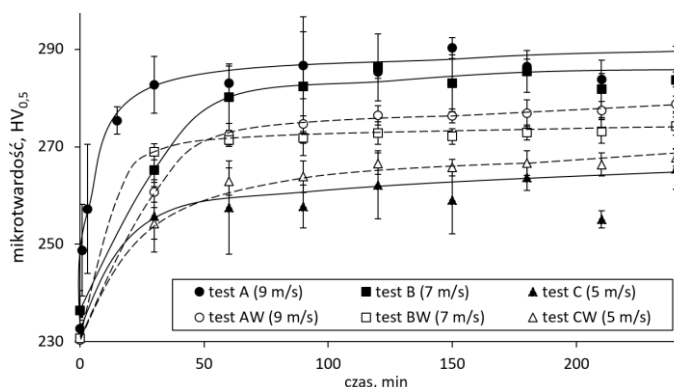
Dodatkowo, wykazano prostą zależność między ubytkami masy a czasem ekspozycji, tzn. wzrost czasu ekspozycji przyczynił się do wzrostu ubytków masy. Ponadto, wzrost prędkości uderzenia spowodował wykładniczy wzrost utraty masy oraz szybkości erozji (Rysunek 6), tak jak w pracach [6, 17÷19].



Rysunek 6. Korelacja pomiędzy szybkością erozji stali X10CrAlSi18 w stanie dostawy oraz po obróbce cieplnej i prędkością uderzenia [Opracowanie własne]

Amarendra i in. [11] badając stal martenzytyczną 13Cr-4Ni wykazali, że obróbka cieplna przyczyniła się do 34% spadku ubytku masy w porównaniu do stali 13Cr-4Ni w stanie dostawy. W pracy [11] stwierdzono, że po obróbce cieplnej zmianie uległy własności mechaniczne erodowanego materiału. Zmniejszeniu uległa wytrzymałość na rozciąganie i twardość, natomiast poprawie udarność i plastyczność erodowanego materiału. Ponadto, uzyskane wyniki są zgodne z pracami [20, 21], gdzie również zaobserwowano, że obróbka cieplna spowodowała wzrost odporności erozyjnej.

4.2. Mikrotwardości powierzchni



Rysunek 7. Zmiana mikrotwardości w czasie dla stali X10CrAlSi18 w stanie dostawy i po obróbce cieplnej [Opracowanie własne]

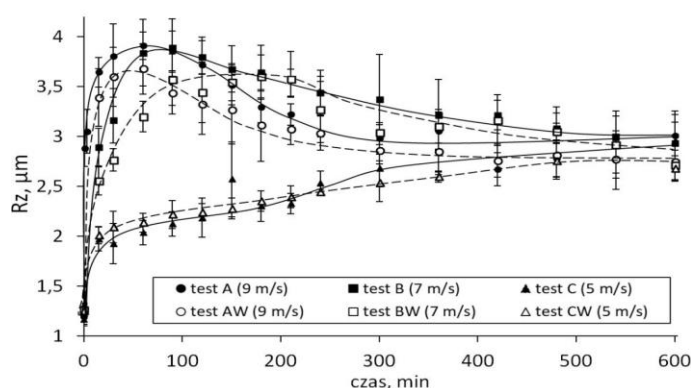
Ekspozycja stali X10CrAlSi18 na obciążenia cząstkami stałymi spowodowała największy wzrost mikrotwardości w początkowym okresie badań, co zostało

przedstawione na Rysunku 7. Wraz ze wzrostem prędkości uderzenia zaobserwowano wzrost mikrotwardości powierzchni w każdym teście, jednak stopień umocnienia był zależny od prędkości uderzenia i stanu stali. W przypadku stali w stanie dostawy, wpływ prędkości uderzenia był dużo większy na wzrost mikrotwardości warstwy wierzchniej niż w przypadku stal po obróbce cieplnej. W przypadku materiału w stanie dostawy, mikrotwardość erodowanej powierzchni wzrosła o 50 HV podczas pierwszych 30 minut testu A. W teście B mikrotwardość powierzchni wzrosła o 44 HV w pierwszych 60 minut badań, natomiast w teście C uzyskano wzrost o 25 HV w 30 minucie prowadzenia badań. W przypadku testu AW, mikrotwardość wzrosła z 230 ± 4 HV do 272 ± 2 HV (60 min badań), podczas testu BW mikrotwardość wzrosła z 230 ± 4 HV do 269 ± 2 HV (30 min badań), natomiast w teście CW mikrotwardość wzrosła z 231 ± 5 HV do 263 ± 3 HV (60 min badań). Dodatkowo, w przypadku testu AW i BW odnotowano wzrost szybkości erozji wraz ze wzrostem mikrotwardości, natomiast w przypadku testu CW wzrostowi mikrotwardości towarzyszył spadek szybkości erozji. Końcowe wartości mikrotwardości uzyskane podczas testów AW i BW w porównaniu do testu A i B były niższe odpowiednio o około 12 HV i 10 HV. Natomiast podczas testu CW wykazano wyższe o 5 HV wartości mikrotwardości niż osiągnięte w teście C. Stal X10CrAlSi18 po obróbce cieplnej uzyskała niższe wartości mikrotwardości końcowej, choć wykazała lepszą odporność erozyjną. Podobny wpływ obróbki cieplnej na odporność erozyjną zaobserwowano w pracach [11,22÷25]. Foyel i in. [22] badając stale AISI-SAE 1020, AISI-SAE 4340 i AISI 304, które poddano obróbce cieplnej, stwierdzili, że plastyczność stali miała znaczący wpływ na ich odporność erozyjną. Odporność na niszczenie cząstkami stałymi wzrosła wraz ze zwiększeniem plastyczności badanych materiałów. Ponadto, takie własności jak twardość, wytrzymałość i uderalność miały niewielki wpływ na szybkość erozji. Dodatkowo, wraz ze wzrostem prędkości uderzenia doszło do częstszej, ale krótszej interakcji erodentów z badanym materiałem, co doprowadziło do większego umocnienia warstwy wierzchniej.

4.3. Chropowatości powierzchni

Na Rysunku 8 przedstawiono zmiany parametru chropowatości Rz. Początkowe wartości parametru Rz dla wszystkich próbek były zbliżone i wynosiły około $1,23 \mu\text{m}$. Maksymalne wartości parametru Rz podczas testu A oraz AW wystąpiły w 60 minucie badań i wyniosły odpowiednio $3,91 \pm 0,14 \mu\text{m}$ oraz $3,68 \pm 0,25 \mu\text{m}$, natomiast w teście B i BW w 90 minucie wartości parametru Rz wyniosły odpowiednio $3,89 \pm 0,29 \mu\text{m}$ i $3,59 \pm 0,26 \mu\text{m}$. Podczas testu A i AW po osiągnięciu maksymalnej wartości, parametr chropowatości Rz zmalał do 300 minuty testu, a następnie ustabilizował się do końca badań, natomiast biorąc pod uwagę test B i BW wartości parametru Rz przez cały okres ekspozycji stopniowo malały. Ponadto, w przypadku testu C i CW parametr chropowatości Rz stopniowo wzrastał, a maksymalną wartość Rz uzyskano w późniejszych ekspozycjach, tj. w 360 i 480 minucie badań ($3,10 \pm 0,48 \mu\text{m}$ i $2,75 \pm 0,18 \mu\text{m}$).

Niemniej jednak, największy przyrost parametru R_z wystąpił w początkowym okresie badań podczas wszystkich testów. Dodatkowo, parametr R_z zmniejszył się wraz z czasem ekspozycji w przypadku testów A i B, a stopniowo wzrastał przy badaniach przeprowadzonych przy 5 m/s. W przypadku testów AW, BW oraz CW, wartości parametru R_z były niższe o 0,27 μm , 0,21 μm , 0,28 μm niż wartości parametru R_z uzyskane w testach A, B i C. Wzrost końcowych wartości chropowatości powierzchni zaobserwowano również w pracach [6, 25]. Dodatkowo, w pracy [6] również chropowatość powierzchni wzrastała wraz ze wzrostem prędkości uderzenia. Przeprowadzone badania wykazały, że prędkość uderzenia, obróbka cieplna i czas ekspozycji miały wpływ na chropowatość powierzchni.

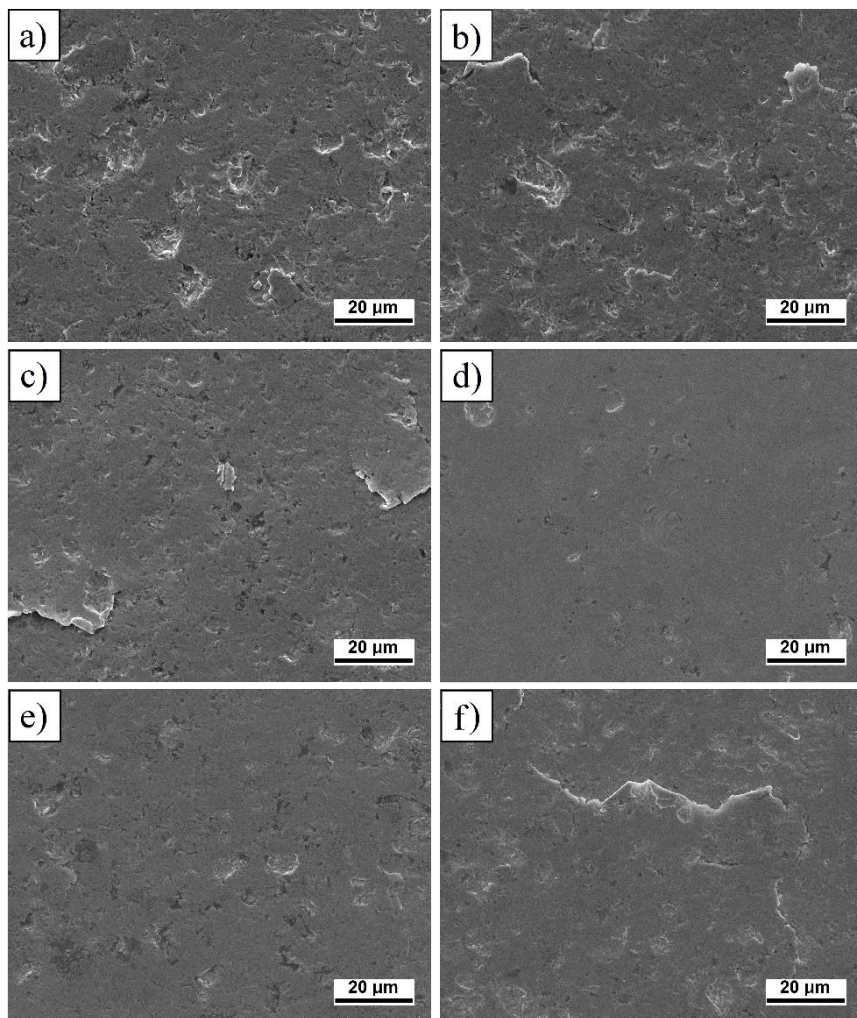


Rysunek 8. Zmiana parametru chropowatości R_z w czasie dla stali X10CrAlSi18 w stanie dostawy i po obróbce cieplnej [Opracowanie własne]

4.4. Obserwacje mikroskopowe

Badania wykonane na skaningowym mikroskopie elektronowym (Rysunek 9) zostały przeprowadzone po zakończeniu testu erozyjnego. Przeprowadzone badania wykazały, że cała powierzchnia badanego materiału uległa równomiernej degradacji. Podczas uderzenia cząstek stałych o powierzchnię najpierw energia kinetyczna została skierowana do zainicjowania odkształceń plastyczno-sprężystych, umocnienia warstwy wierzchniej, a następnie inicjacji pęknięć i usuwania materiału. Na zerodowanej powierzchni zaobserwowano wgłębienia, krater, pęknięcia, wyluszczenia powierzchni (wytworzenie płatków stali ferrytycznej) oraz pękanie utworzonych płatków. Porównując uszkodzenia stali X10CrAlSi18 badanej przy prędkościach 5 m/s, 7 m/s oraz 9 m/s (Rysunek 9), można zaobserwować, że degradacja jest na różnych etapach rozwoju. Podczas testu C (Rysunek 9a), występuje duża ilość kraterów, głębokich żłobien, wgłębien, wraz ze wzrostem prędkości – test B (Rysunek 9b) oprócz zagłębien pojawiają się w dużej ilości drobne wyluszczenia powierzchni, natomiast podczas testu A (Rysunek 9c) wyluszczenia te stają się obszerniejsze, a zagłębienia znacznie płytsze. Zaobserwowano, że wyluszczenia powierzchni pojawiły się wraz ze wzrostem twardości materiału oraz wzrostem prędkości uderzenia.

Uszkodzenia powstałe na stali ferrytycznej X10CrAlSi18 po obróbce cieplnej (Rysunek 9d-f) są podobne do tych powstałych na stali w stanie dostawy. Wyłuszczenia powierzchni obserwowane są na próbkach badanych przy prędkości uderzenia 7 m/s i 9 m/s (testy BW i AW). Niemniej jednak, zauważalna jest różnica w stopniu degradacji powierzchni. Stan powierzchni stali po obróbce cieplnej wykazuje mniejszą degradację, co potwierdza zmniejszoną szybkość erozji oraz niższe ubytki masy w całym okresie ekspozycji na działanie niszczenia cząstkami stałymi.



Rysunek 9. Mikrostruktura stali po całkowitej teście erozyjnym: a) test C (5 m/s), b) test B (7 m/s), c) test A (9 m/s), d) test CW (5 m/s), e) test BW (7 m/s), f) test AW (9 m/s) [Opracowanie własne]

5. Wnioski

Przeprowadzone badania oraz ich analiza pozwoliły wyciągnąć następujące wnioski:

- wielkość ubytków i szybkość erozji stali X10CrAlSi18 była zależna od energii kinetycznej (prędkości uderzenia) cząstek stałych,
- wzrost plastyczności stali X10CrAlSi18 w wyniku obróbki cieplnej prowadził do spadku szybkości erozji, mimo spadku twardości stali,
- końcowa mikrotwardość warstwy wierzchniej stali wzrosła wraz ze wzrostem prędkości uderzenia, największy przyrost mikrotwardości wystąpił w początkowym okresie niszczenia,
- chropowatość powierzchni była skorelowana z prędkością uderzenia, wraz ze wzrostem prędkości uderzenia uzyskano wyższe maksymalne wartości parametru chropowatości R_z, największy przyrost chropowatości wystąpił w początkowym okresie niszczenia cząstkami stałymi,
- rozwój pęknięć przyczynił się do powstania wykruszeń, żłobień, kraterów oraz wyluszczeń na erodowanej powierzchni. Materiał po obróbce cieplnej wykazał niższy stopień degradacji powierzchni w stosunku do stali w stanie dostawy.

Literatura

1. Finnie I.: Erosion of surfaces by solid particles, *Wear* 3 (1960) 87-103.
2. Bitter J. G. A.: A study of erosion phenomena, part II, *Wear* 6 (1963) 169-190.
3. Grewal H. S., Agrawal A., Singh H.: Design and development of high-velocity slurry erosion test rig using CFD, *Journal of Materials Engineering and Performance* 22 (2013) 152-161.
4. Buszko M. H., Krella A. K.: Slurry Erosion – Design of Test Devices, *Advances in Materials Science* 17 (2017) 5-17.
5. Arora H. S., Grewal H. S., Singh H., Mukherjee S.: Zirconium based bulk metallic glass-Better resistance to slurry erosion compared to hydroturbine steel, *Wear* 307 (2013) 28-34.
6. Nguyen Q. B., Lim C.Y.H., Nguyen V.B., Wan Y.M., Nai B., Zhang Y.W., Gupta M.: Slurry erosion characteristics and erosion mechanisms of stainless steel, *Tribology International* 79 (2014) 1-7.
7. Chattopadhyay R.: High silt wear of hydroturbine runners, *Wear* 162-164 (1993) 1040-1044.
8. Finnie I.: Some reflection on the past and future of erosion, *Wear* 186-187 (1995) 1-10.
9. More S. R., Bhatt D. V., Menghani J. V.: Recent Research Status on Erosion Wear - An Overview, *Materials Today: Proceedings* 4 (2017) 257-266.
10. Javaheri V., Porter D., Kuokkala V.-T.: Slurry erosion of steel – Review of tests, mechanisms and materials, *Wear* 408-409 (2018) 248-273.
11. Amarendra H. J., Kalhan P., Chaudhari G. P., Nath S. K., Kumar S.: Slurry Erosion Response of Heat Treated 13Cr-4Ni Martensitic Stainless Steel, *Materials Science Forum* 710 (2012) 500-505.

12. Grewal H. S., Singh H., Agrawal A.: Microstructural and mechanical characterization of thermal sprayed nickel-alumina composite coatings, *Surface and Coatings Technology* 216 (2013) 78–92.
13. Basha S. S., Periasamy V. M., Kamaraj M.: Slurry Erosion Resistance of Laser-modified 16Cr – 5Ni Stainless Steel, *International Journal of ChemTech Research* 6 (2014) 691–704.
14. Kishor B., Chaudhari G. P., Nath S. K.: Slurry erosion behaviour of thermomechanically treated 16Cr5Ni stainless steel, *Tribology International* 119 (2018) 411–418.
15. PN-H-86022:1971. Stal zaroodporna – Gatunki.
16. Strona internetowa firmy Virgamet; www.virgamet.pl/h18js-x10cralsi18-x10cral18-z12cas18-stal-zaroodporna.
17. Lin F. Y., Shao H. S.: Effect of impact velocity on slurry erosion and a new design of a slurry erosion tester, *Wear*, 143 (1991) 231-240.
18. Levy A.V., Yau P.: Erosion of steels in liquid slurries, *Wear* 98 (1984) 163-182.
19. Hawthorne H.M.: Some Coriolis slurry erosion test developments, *Tribology International* 35 (2002) 625-630.
20. Gadhikar A. A., Sharma A., Goel D. B., Sharma C. P.: Effect of carbides on erosion resistance of 23-8-N steel, *Bulletin of Materials Science* 37 (2014) 315-319.
21. Kumar A., Sharma A., Goel S. K.: Effect of heat treatment on microstructure, mechanical properties and erosion resistance of cast 21-4-N nitronic steel, *SOJ Materials Science and Engineering* 4 (2016) 1-5.
22. Foley T., Levy A.: The erosion of heat-treated steels, *Wear* 91 (1983) 45-64.
23. Levy A. V.: The solid particle erosion behavior of steel as a function of microstructure, *Wear* 68 (1981) 269-287.
24. O'Flynn D. J., Bingley M. S., Bradley M. S. A., Burnett A. J.: A model to predict the solid particle erosion rate of metals and its assessment using heat-treated steels, *Wear* 248 (2001) 162-177.
25. Kumar G., More S. R., Bhatt D. V., Menghani J. V.: Study of Slurry Erosion Wear Behavior of SS-304 in a Slurry Pot test Rig under different operating parameters, *SKIT Research Journal* 7 (2017) 58-63.

Wpływ intensywności prędkości uderzenia na niszczenie cząstkami stałymi w środowisku wodnym stali X10CrAlSi18

Słowa kluczowe: erozja cząstkami stałymi, degradacja, prędkość uderzenia, mikrotwardość powierzchni, chropowatość powierzchni

Streszczenie: Erozja cząstkami stałymi w środowisku wodnym jest złożonym zjawiskiem ze względu na jednoczesne oddziaływanie wielu czynników, takich jak prędkość i kąt uderzenia, koncentracja cząstek, własności materiału i cząstek stałych, prowadząc do efektu synergicznego. Zmiana jakiegokolwiek parametru procesu erozyjnego prowadzi do zmiany szybkości erozji. Z tego względu istotne jest badanie wpływu poszczególnych czynników na proces niszczenia. W niniejszej pracy zbadano wpływ prędkości uderzenia cząstek stałych na odporność erozyjną stali X10CrAlSi18 w stanie dostawy oraz po obróbce cieplnej (wyżarzanie). Przeprowadzone badania wykazały wykładniczą korelację między szybkością erozji a prędkością uderzenia. Prędkość uderzenia miała wpływ na zmianę mikrotwardości oraz chropowatości powierzchni. Obróbka cieplna przyczyniła się do poprawy odporności erozyjnej zmniejszając ubytki masy.

Influence of impact velocity intensity on slurry erosion of X10CrAlSi18 steel

Keywords: slurry erosion; degradation, impact velocity, surface microhardness, surface roughness

Abstract: The slurry erosion is a complex phenomenon caused by the simultaneous action of many factors, such as velocity and angle of impact, concentration, size and shape of solid particles (erodents) as well as microstructure of material, leading to a synergistic effect. If any parameter of the erosive process is changed, it leads to a different erosion rate. Therefore, it is important to study the effect of individual factors affecting the degradation process. In the present work, the effect of the impact velocity of solid particles on the slurry erosion resistance of X10CrAlSi18 steel as-received and after heat treatment (annealing) was studied. The conducted research revealed an exponential correlation between the erosion rate and the impact velocity. In addition, the impact velocity had a significant effect on microhardness and surface roughness. Furthermore, heat treatment has improved the slurry erosion resistance by reducing weight losses.

Bogdan Cygan¹, Jan Jezierski², Bogusław Krzywoń³

Analiza termiczna – skuteczna metoda kontroli jakości ciekłego żeliwa

1. Wprowadzenie

Analiza termiczno-derywacyjna (ATD) żeliwa jest zagadnieniem stosunkowo skomplikowanym, a jednocześnie niezwykle interesującym, które zaowocowało szeregiem badań. Zmienność wielu parametrów w trakcie trwania wytopu, powstające wady wewnętrzne w odlewach, pomimo tego samego składu chemicznego były przedmiotem wielu dyskusji. Problemem było opisanie stanu fizykochemicznego ciekłego żeliwa, tak aby można było w jakikolwiek sposób rozpocząć jego kontrolowanie, a tym samym starać się wpływać na zachowanie stopu poprzez zastosowanie odpowiednich materiałów.

Twórcą polskiej szkoły analizy termiczno-derywacyjnej ATD, jej zastosowania zarówno laboratoryjnego jak i przemysłowego był prof. Stanisław Jura, który całą swoją karierę naukową związał z Katedrą Odlewnictwa Politechniki Śląskiej w Gliwicach [1]. Stanisław Jura prowadził badania naukowe, obejmujące problemy ścieralności tworzyw odlewniczych i stopów, odpornych na zużycie ścierne. Równocześnie przez cały ten okres prowadził badania procesów krystalizacji stopów odlewniczych.

Kolejne badania były właśnie ukierunkowane na opracowanie metody opisującej kinetykę procesu krystalizacji. Założono, że metodą tą może być analiza termiczna procesu krystalizacji, a w szczególności pierwsza i druga pochodna krzywej stygnięcia. Na podstawie wielu doświadczeń opracowano podstawy teoretyczne metody analizy termicznej i derywacyjnej procesu krystalizacji stopów [1].

Kontynuatorami zastosowania analizy termiczno-derywacyjnej do oceny jakości stanu fizykochemicznego stopów żelaza byli pracownicy Katedry Odlewnictwa (A. Studnicki, M. Stawarz) [2, 3]. Znaczną część swojej działalności naukowej poświęcił tej tematyce prof. Stanisław Pietrowski z Politechniki Łódzkiej [4, 5].

2. Założenia teoretyczne analizy termicznej

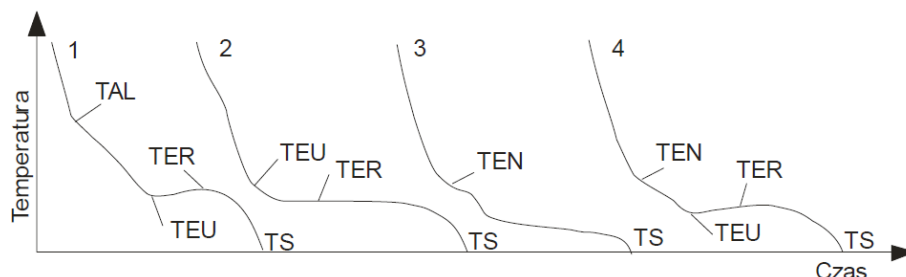
Dla zobrazowania w jaki sposób na podstawie krzywej stygnięcia i krystalizacji można określić jakość metalurgiczną stopu odlewniczego pokazano

¹ Bogdan.Cygan@polsl.pl, Katedra Odlewnictwa, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://www.polsl.pl>

² Jan.Jezierski@polsl.pl, Katedra Odlewnictwa, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://www.polsl.pl>

³ Bogusław Krzywoń, Teksid Iron Poland Sp. z o.o., Skoczów

cztery typowe krzywe stygnięcia uzyskane dla: żeliwa podeutektycznego, żeliwa eutektycznego, żeliwa o składzie powyżej eutektycznego oraz żeliwa nadeutektycznego, które zamieszczono na rysunku 1 [1].



Rysunek 1. Typowe krzywe chłodzenia żeliwa [1]

Opis poszczególnych punktów na w/w wykresie:

- TAL – temperatura formowania pierwszych kryształów austenitu,
- TEN – temperatura inicjacji zarodkowania i ograniczonego wzrostu eutektyki,
- TEU – najniższa temperatura przechłodzenia żeliwa,
- TER – maksymalna temperatura przemiany eutektycznej,
- TS – temperatura solidus,
- TER – TEU – wielkość przechłodzenia eutektycznego.

3. Aparatura do pomiarów metodą ATD

Pierwsze urządzenia były zbudowane w oparciu o trzy zasadnicze elementy, które wymieniono poniżej:

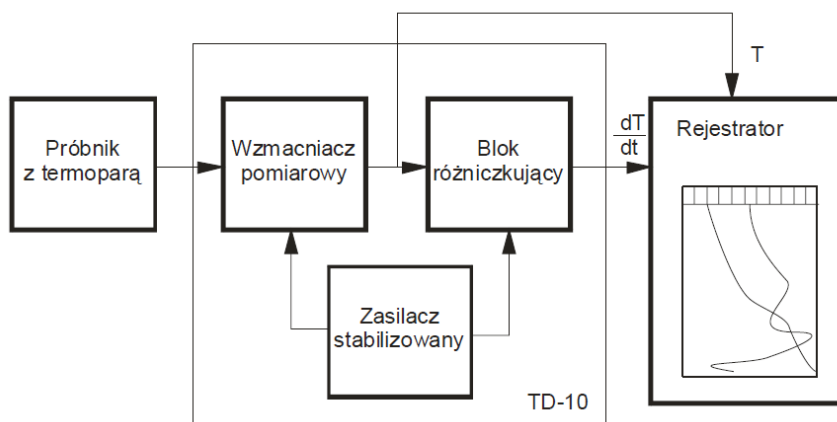
- próbnik pomiarowy z czujnikiem mierzącym temperaturę;
- wzmacniacz sygnału z czujnika i moduł umożliwiający określenie pochodnej temperatury po czasie;
- układ rejestracji i prezentacji danych [1].

Pierwsze tego typu urządzenie opracowane zostało wspólnie przez Instytut Elektroniki i Instytut Odlewnictwa Politechniki Śląskiej pod koniec lat 70, jako wynik realizacji prac związanych z Międzyresortowym Problemem Badań Podstawowych MR-20. Inicjatorem tego rozwiązania był właśnie Instytut Odlewnictwa Politechniki Śląskiej, w którym prowadzone były badania nad metodą ATD [1].

Na rysunku 2 przedstawiono schemat blokowy aparatury CRYSTALDIGRAPH. Urządzenie to składało się z przystawki różniczkującej TD-10 oraz rejestratora analogowego.

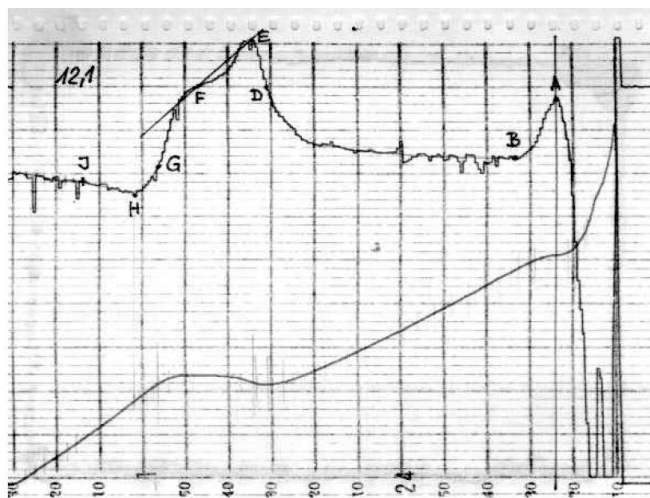
Sygnał elektryczny generowany przez termoparę PtRh10-Pt umieszczoną w próbniku przesyłany był do przystawki gdzie poddawany był wzmocnieniu. Następnie wzmocniony sygnał był przekazywany na jeden z kanałów rejestratora oraz do analogowego członu różniczkującego, realizującego zmianę sygnału

odpowiadającego temperaturze na sygnał odpowiadający pochodnej temperatury. Otrzymany sygnał kierowany był na drugi kanał rejestratora analogowego [1].



Rysunek 2. Schemat blokowy aparatury CRISTALDIGRAPH [1]

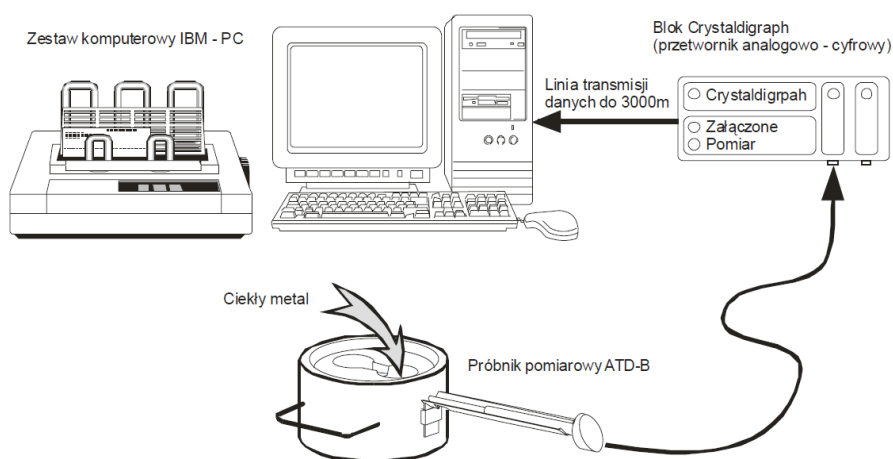
W wyniku działania urządzenia otrzymywany był wykres krzywych określających temperaturę i jej pochodną po czasie zarejestrowany na papierowej wstędze. Na rysunku 3 pokazano przykładowy wykres zarejestrowany przez aparaturę CRISTALDIGRAPH.



Rysunek 3. Taśma z wykresem otrzymanym analogową aparaturą CRISTALDIGRAPH [1]

Z tak otrzymanego wykresu należało odczytać charakterystyczne punkty przebiegu procesu krystalizacji i odpowiadające im temperatury oraz wartości pochodnej. Odczytane wartości pozwalały przy użyciu specjalnych tablic na wyznaczenie poszukiwanych parametrów stopu [1].

Dalszy rozwój aparatury do badania zachowania ciekłego stopu był oparty o wcześniejsze rozwiązania, z zastosowaniem coraz to nowszych urządzeń. Kolejnym, nowszym rozwiązaniem był CRYTALDIGRAPH - PC. Konstrukcja była podzielona na osobny przetwornik analogowo – cyfrowy, tak zwany „Blok Crystaldigraph” i standardowy komputer typu IBM-PC. Rozwiązanie to pozwoliło zwiększyć komfort użytkownika i w pewnym sensie zautomatyzować archiwizację danych. W rozwiązaniu tym przetwornik połączony jest z komputerem, cyfrową linią transmisji danych odporną na zakłócenia elektryczne. Najnowsze rozwiązania pozwalały dokonywać pomiarów na odległość pomiędzy przetwornikiem a komputerem nawet do 3000 m. Ilość kanałów pomiarowych wynosiła od 2 do 8. Wszystko to pozwoliło na zwiększenie niezawodności aparatury w zakresie elektroniki pomiarowej. Zestaw taki przedstawiono na rysunku 4 [1].



Rysunek 4. Zestaw aparatury CRISTALDIGRAPH - PC [1]

Dalsze perspektywy rozwoju aparatury CRYTALDIGRAF wiązały się z rozwojem nowoczesnych układów do elektronicznego pomiaru i archiwizacji danych. Miniaturyzacja urządzeń doprowadziła do uproszczenia niezbędnej elektroniki, co pozwoliło na znaczne ograniczenie gabarytów jak również ceny urządzenia. Wzrosła również niezawodność i dokładność urządzeń. Miało to i nadal ma ogromne znaczenie w warunkach przemysłowych odlewni. Ciągły postęp w tym zakresie doprowadził do zbudowania systemów w pełni przenośnych współpracujących z komputerami przy pomocy układów bezprzewodowych. Pozwoliło to na zwiększenie mobilności urządzeń i szybkości realizowanych pomiarów. Jednak zawsze pozostawało i nadal pozostaje jedno zasadnicze pytanie: czy wyniki uzyskane z analizy termiczno-derywacyjnej, zarejestrowane na krzywej stygnięcia i krystalizacji, zapewnią otrzymanie odlewów bez wad wewnętrznych?

4. Analiza termiczna i jej zastosowanie w przemyśle

Poniżej przedstawiono wykorzystanie analizy termiczno-derywacyjnej w warunkach przemysłowych odlewni, gdzie zaczęto powoli, w ostatnich latach, odchodzić od tradycyjnego liczenia równoważnika węgla CE.

Poruszono zagadnienia związane z analizą termiczną oraz eutektycznym równoważnikiem węgla, który szacuje się przy pomocy formuły: $CE = C + 0,31 Si + 0,33 P$ [6].

Jednak formuła ta odnosi się tylko do wyliczeń teoretycznych, danych otrzymanych ze spektrometru, które później mogą służyć do oszacowania stanu fizykochemicznego ciekłego żeliwa.

Spowodowało to, że tradycyjne obliczanie wskaźnika CE (eutektyczny równoważnik węgla) zamieniono na ACEL (Active Carbon Equivalent), wyznaczany właśnie przez systemy analizy termicznej. Analiza termiczna znalazła dosyć szerokie zastosowanie w odlewnictwie między innymi z poniższych względów:

- Spektrometr określa tylko całkowitą zawartość poszczególnych pierwiastków – co później używane jest do oszacowania stanu fizykochemicznego ciekłego metalu.
- Warto zaznaczyć, że analiza spektralna nie daje informacji o tworzonych związkach: tlenkach, krzemianach, siarczku itp.
- Analiza spektralna nie daje informacji na temat procesu zarodkowania i wzrostu ziaren eutektycznych (wydzielania grafitu).
- Analiza spektralna nie daje informacji na temat dynamiki krystalizacji stopu.

ACEL, który wyznaczany jest z temperatury likwidus, uwzględnia oddziaływanie wszystkich elementów (tlen, tlenki, itp.). Oznacza to, że odnosi się do aktualnego fizykochemicznego stanu ciekłego żeliwa, tym samym odzwierciedla jego zachowanie w danym czasie (w trakcie próbkowania).

W związku z powyższym, w odlewniach rozpoczęto stosowanie różnorodnych systemów analizy termicznej, które to w pierwszej kolejności pozwoliły na rejestrację podstawowych danych otrzymywanych z krzywych stygnięcia i krystalizacji. Dane te pozwoliły na zbudowanie „bazy danych” w odniesieniu do wytwarzanego żeliwa. Był to pierwszy, a zarazem bardzo duży krok w kierunku zwiększenia zastosowania analizy termicznej w odlewnictwie.

Wytapianie żeliwa w różnego rodzaju piecach (elektrycznych indukcyjnych, łukowych, szybowych typu żeliwiak) niesie za sobą spore wyzwania.

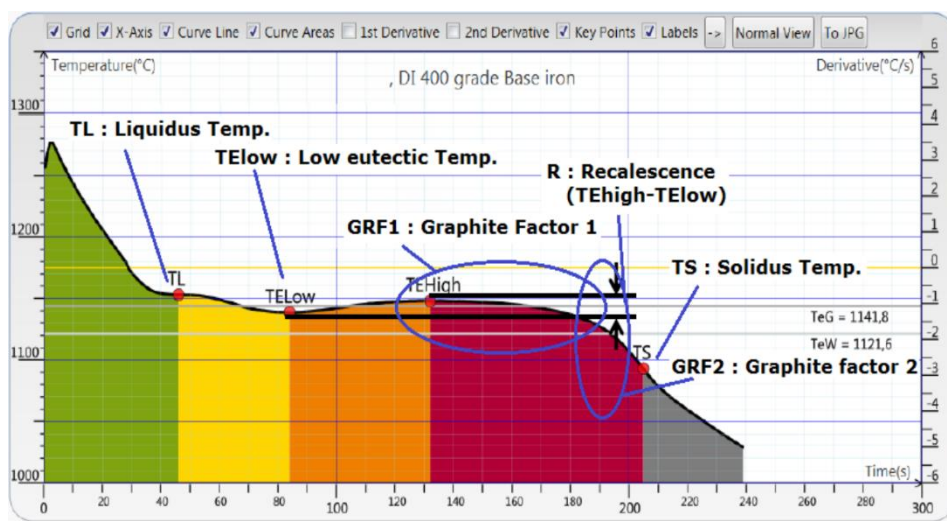
W zależności od rodzaju zastosowanego pieca, przy założeniu tej samej kompozycji materiałów wsadowych, często spotykamy się z różnymi wynikami w odniesieniu do stanu fizykochemicznego ciekłego żeliwa, który jest mierzony przy użyciu systemów analizy termicznej (skłonność / zdolność do zarodkowania grafitu).

Po pewnym czasie, sama rejestracja parametrów ciekłego żeliwa okazała się niewystarczająca. Zaczęto zwracać uwagę na zmiany zachodzące na krzywej stygnięcia i krystalizacji, zmiany wyrażone uzyskaniem różnych wartości dla

poszczególnych wskaźników mających, jak się okazuje znaczący wpływ na jakość ciekłego żeliwa.

Zastosowanie analizy termicznej w warunkach przemysłowych odlewni ma na celu:

1. Badanie żeliwa bazowego (w piecu topiącym lub przetrzymującym).
2. Stabilizacja żeliwa bazowego.
3. Badanie żeliwa „końcowego”, po zabiegu sferoidyzacji i modyfikacji grafityzującej.
4. Badanie materiałów wsadowych i stopowych.



Rysunek 4. Przykładowa krzywa stygnięcia na podstawie systemu ATAS (NovaCast) [7]

Opis wskaźników:

TL – temperatura likwidus, °C

TE_{Low} – najniższa temperatura przemiany eutektycznej, °C

TE_{High} – najwyższa temperatura przemiany eutektycznej, °C

GRF1 – współczynnik grafitu 1,

R – rekalescencja (TE_{High} – TE_{Low}), °C

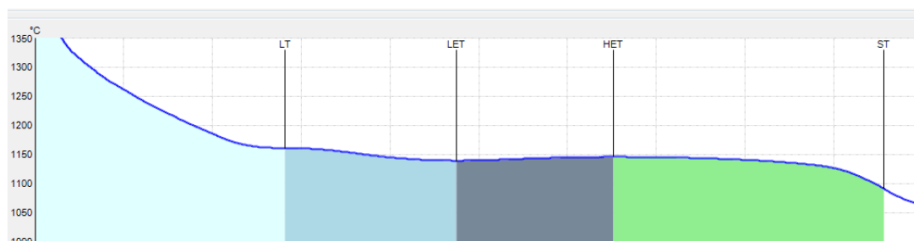
TS – temperatura solidus, °C

GRF2 – współczynnik grafitu 2.

W odlewniach krajowych i zagranicznych, zastosowanie znalazło kilka systemów analizy termicznej, oferowanych przez różnych dostawców takich jak: NovaCast, Elkem, Heraus (Electro-Nite) czy Proservice. Systemy te pozwalają na badanie w zasadzie tych samych parametrów, różniących się jedynie nazwą. Dla wytrawnego odlewnika, który ma świadomość czy umiejętność „czytania” krzywych stygnięcia i krystalizacji, dane otrzymywane z różnych systemów, nie sprawiają żadnego kłopotu w kwestii odczytania istotnych parametrów. Stąd też największym wyzwaniem dla odlewni, które wykorzystują tego typu systemy, jest

posiadanie odpowiednio wykształconych odlewników. Nawet najbardziej zaawansowane systemy pomiarowe nie są w stanie zagwarantować odpowiedniej kontroli procesu metalurgicznego bez wykwalifikowanej kadry.

Na rysunkach 4, 5 i 6 przedstawiono przykładowe krzywe stygnięcia i krystalizacji z wybranych trzech systemów analizy termicznej (ATAS, EPIC, HERAUS).



Rysunek 5. Przykładowa krzywa stygnięcia na podstawie systemu EPIC (Elkem) [8]

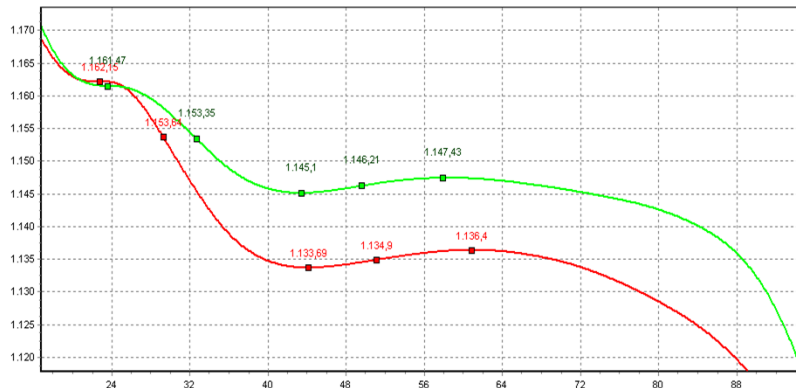
Opis wskaźników:

LT – temperatura likwidus, °C

LET – najniższa temperatura przemiany eutektycznej, °C

HET – najwyższa temperatura przemiany eutektycznej, °C

ST – temperatura solidus, °C



Rysunek 6. Przykładowa krzywa stygnięcia na podstawie systemu Heraeus (Elektro - Nite) [9]

5. Podsumowanie

Z przeprowadzonych rozważań i doświadczeń praktycznych wynika, że zastosowanie systemu analizy termicznej (niezależnie od producenta) w odlewni pozwoli przede wszystkim na stabilizację procesu metalurgicznego. Właściwe zarządzanie tego typu systemami umożliwia zgromadzenie danych, zbudowanie pewnej bazy danych, a po jej dogłębnej analizie na poprawę procesu przygotowania ciekłego żeliwa.

Analiza termiczna może być skutecznym narzędziem pozwalającym na swobodną kontrolę procesu metalurgicznego, stabilizację procesu wytopienia, która jest niezwykle pożądana w każdej odlewni, chcącej produkować odlewy, od których wymagana jest odpowiednia mikrostruktura (grafit, osnowa), a przede wszystkim odlewy bez wad wewnętrznych.

Ważne z punktu widzenia jest również zadbanie właśnie o żeliwo wyjściowe / bazowe do zabiegu sferoidyzacji i modyfikacji grafityzującej. Stabilizacja żeliwa bazowego właśnie z zastosowaniem analizy termicznej jest tutaj kluczowym etapem procesu metalurgicznego ze względu na fakt, iż dobrze przygotowane żeliwo wyjściowe, o odpowiednim potencjale zarodkowania, niesie zdecydowanie mniejsze zagrożenie dla procesu krystalizacji żeliwa, niż żeliwo o ciągle zmieniających się parametrach w trakcie trwania wytopu. W związku z powyższym odlewnie coraz częściej korzystają z tych systemów, starając się najpierw zebrać maksymalną ilość danych ze swojego procesu, aby w późniejszym etapie zbudować odpowiednią bazę, która pozwoli na właściwe wykorzystanie analizy termicznej.

Przy stosowaniu analizy termicznej bardzo ważną sprawą jest jakość metalurgiczna ciekłego żeliwa, wyrażona poprzez skłonność żeliwa do zarodkowania grafitu, a ten parametr może być właśnie wyznaczony przez systemy analizy termicznej. Niemożliwym jest określenie jakości metalurgicznej na podstawie tylko analizy spektralnej, stąd tak ważne jest stosowanie odpowiednich systemów, które na podstawie aktualnego stanu fizykochemicznego ciekłego żeliwa pozwolą na zobrazowanie tego stanu w postaci wykresu z zarejestrowanymi poszczególnymi charakterystycznymi punktami.

Słuszność stosowania analizy termiczno-derywacyjnej jest potwierdzona w przypadku długiego przetrzymywania ciekłego żeliwa, zwłaszcza w wysokich temperaturach (powyżej temperatury inwersji). W sytuacji tej zauważalne jest, jak poszczególne wskaźniki zmieniają się w trakcie wytopu, bazując na próbkach pobranych właśnie w bieżącym momencie, czego nie jesteśmy w stanie uchwycić wykorzystując tylko analizę chemiczną uzyskaną na spektrometrze.

Literatura

1. Praca zbiorowa pod redakcją Profesora Józefa Gawrońskiego: Profesor Stanisław Jura twórca teorii i zastosowań przemysłowych diagnostyki oraz zużycia metali i stopów. Archiwum Odlewnictwa PAN, Wydanie specjalne, Katowice 2004.
2. Stawarz M., Szajnar J.: Ocena jakości żeliwa sferoidalnego metodą ATD, Archiwum Odlewnictwa PAN, Katowice 2001.
3. Jura S., Studnicki A., Przybył M., Jura Z.: Zastosowanie metody ATD do oceny jakości żeliwa sferoidalnego, Archiwum Odlewnictwa PAN, Katowice 2001.
4. Pietrowski S., Pisarek B., Władysław R.: System komputerowy kontroli i sterowania jakością żeliwa z wykorzystaniem metody ATD, Archiwum Odlewnictwa PAN, Katowice 2002.

5. Pietrowski S., Gumienny G., Pisarek B., Władysław R.: Monitorowanie produkcji i kontrola jakości stopów odlewniczych z wykorzystaniem metody ATD, Archiwum Odlewnictwa PAN, Katowice 2005.
6. Guzik E.: Procesy uszlachetniania żeliwa - wybrane zagadnienia, Monografia nr 1M, Archiwum Odlewnictwa, PAN, Katowice 2001.
7. NovaCast: Thermal Analysis The Basics Document, NovaCast Systems AB 2012.
8. Elkem: EPIC™ Thermal Analysis User Manual, Elkem Foundry Products.
9. Heraeus Electro - Nite: The power of inoculant additions to cast iron melts, Houthalen 2017.

Analiza termiczna – skuteczna metoda kontroli jakości ciekłego żeliwa

Słowa kluczowe: żeliwo sferoidalne, analiza termiczna

Streszczenie: W pracy poruszono temat związany z analizą termiczną, historią jej powstania a także jej zastosowaniem w warunkach produkcyjnych odlewni. Świadomość stosowania analizy termicznej oraz skuteczna kontrola żeliwa znacznie pomaga w przygotowaniu ciekłego żeliwa o odpowiedniej jakości metalurgicznej, a przede wszystkim pozwala w sposób skuteczny reagować na zmieniające się parametry ciekłego żeliwa.

Thermal analysis - an effective method of quality control of liquid cast iron

Keywords: ductile iron, thermal analysis

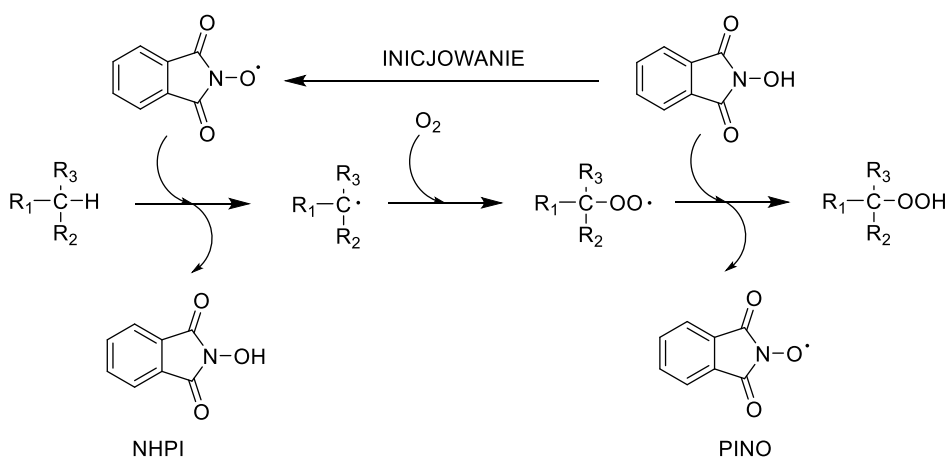
Abstract: The paper discusses the topic related to thermal analysis, the history of its creation and its use in the foundry's production conditions. Awareness of using thermal analysis, effective cast iron control significantly helps in the preparation of liquid cast iron of the appropriate metallurgical quality, and above all allows you to effectively react to the changing parameters of liquid cast iron.

Gabriela Dobras¹

Immobilizacja *N*-hydroksyftalimidu

1. Wstęp

N-hydroksyimidy to wysoce aktywne katalizatory reakcji utleniania związków organicznych tlenem [1]. W literaturze najszerzej opisano wykorzystanie dostępnego handlowo *N*-hydroksyftalimidu (NHPI) [1-3]. Jego aktywność jako katalizatora wynika z generowania w trakcie reakcji rodnika 1,3-dioksoizoindolo-2-oksylowego (PINO), który efektywnie odrywa atom wodoru od utlenianego węglowodoru [3] (rys. 1).



Rysunek 1. Mechanizm reakcji utleniania węglowodorów tlenem wobec NHPI [2]

Ze względu na wysoką aktywność katalizator ten pozwala na uzyskanie wysokich wydajności odpowiednich produktów utleniania w łagodnych warunkach reakcji. Przykładowo w procesie utleniania kumenu tlenem wobec NHPI (10% mol) w acetonitrylu jako rozpuszczalniku w 60°C uzyskano konwersję kumenu 46%. Bez dodatku NHPI konwersja węglowodoru wynosiła jedynie 1,9% [4]. Niestety wadą NHPI jest słaba rozpuszczalność w niepolarnym środowisku, dlatego zastosowanie go w procesach utleniania węglowodorów wymaga wprowadzenia do układu polarnego rozpuszczalnika, np. kwasu octowego, benzonitrylu lub acetonitrylu [4-6]. Separacja NHPI z mieszaniny poreakcyjnej poprzez odparowanie polarnego rozpuszczalnika nie zawsze jest

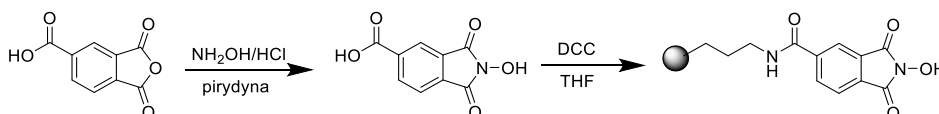
¹ Gabriela.Dobras@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, www.polsl.pl

możliwa. Wraz z postępem reakcji rośnie bowiem polarność produktu a tym samym rozpuszczalność NHPI.

W ostatnich latach podejmowane są próby immobilizacji NHPI na różnych nośnikach w celu uproszczenia wydzielenia go po reakcji i ponownego wykorzystania. Jako nośniki stosowano krzemionki, polimery, ciecze jonowe oraz zeolity. W niniejszej monografii omówione zostaną najważniejsze prace dotyczące heterogenicznego NHPI i jego aktywności w procesach utleniania.

1.1. Nośniki krzemionkowe

W 2005 roku pracy [7] przedstawiono wyniki utleniania toluenu oraz innych węglowodorów alkiloaromatycznych tlenem wobec heterogenicznego Co(II) oraz NHPI, który immobilizowano na krzemionce poprzez wiązanie amidowe (rys. 2). Zawartość NHPI na nośniku wynosiła 0,75 mmol/g.



Rysunek 2. Schemat syntezy NHPI immobilizowanego na krzemionce poprzez wiązanie amidowe [7]

Tabela 1. Wpływ temperatury na utlenianie toluenu tlenem wobec NHPI immobilizowanego na krzemionce

Lp.	Temperatura [°C]	W _{PhCHO} [%]
1	40	4
2	60	7
3	80	12
4 ^a	80	10

Toluen 5 mmol, Co(II) 0,25% mol (0,125 g), immobilizowany NHPI 5% mol (0,375 g), kwas octowy 15 ml, 0,1 MPa, 20 h, ^a zawrót katalizatora

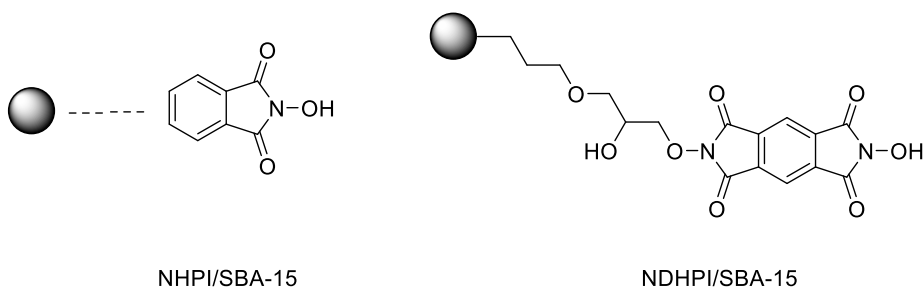
Źródło: [7]

Katalizator wykazał aktywność w procesach utleniania toluenu. Zdaniem Autorów [7] benzaldehyd był jedynym produktem utleniania w danych warunkach (analiza za pomocą chromatografii gazowej). Po reakcji w 80°C katalizator zawierający Co(II) i NHPI oddzielono poprzez filtrację, przemyto gorącym kwasem octowym i zawrócono z niewielkim spadkiem wydajności.

W 2007 roku opublikowano pracę dotyczącą fizycznej immobilizacji NHPI na żelu krzemionkowym [8]. Aktywność heterogenicznego NHPI sprawdzono na przykładzie reakcji utleniania cykloheksanu tlenem w 130°C. W procesie utleniania cykloheksanu tlenem prowadzonym wobec heterogenicznego NHPI (0,85 mmol/g katalizatora, 0,1% mol NHPI) po 4 h konsumpcja tlenu wynosiła około 8,5 mmol. W analogicznym procesie prowadzonym w obecności 0,1% mol homogenicznego NHPI w obecności acetonitrylu jako rozpuszczalnika po tym samym czasie odnotowano konsumpcję tlenu ponad 11 mmol. Próby zawrotu

heterogenicznego NHPI wykazały, że aktywność katalizatora w drugim, trzecim i czwartym cyklu (po 5 h około 6 mmol O₂) reakcji jest stała lecz niższa niż w pierwszym cyklu (po 5 h około 13 mmol O₂). Zdaniem Autorów spadek aktywności wynika głównie z sorpcji produktów utleniania, takich jak kwas adypinowy na powierzchni katalizatora [8].

Podjęmowano również próby immobilizacji *N,N'*-dihydroksypiromelitimidu (NDHPI) oraz NHPI na mezoporowatej krzemionce (SBA-15) - fizycznie w przypadku NHPI jak i poprzez wiązanie kowalencyjne – NDHPI (rys. 3). Katalizatory zastosowano w procesach utleniania toluenu (tabela 2) [9].



Rysunek 3. Heterogeniczne NHPI oraz NDHPI [9]

Tabela 2. Utlenianie toluenu tlenem wobec heterogenicznych NHPI i NDHPI

Lp.	Katalizator	Konwersja [%]
1	NHPI	13,6
2	NHPI/SBA-15	17,5
3 ^a	NHPI/SBA-15	0,4
4	NDHPI	26,8
5	NDHPI/SBA-15	14,8
6 ^a	NDHPI/SBA-15	18,6

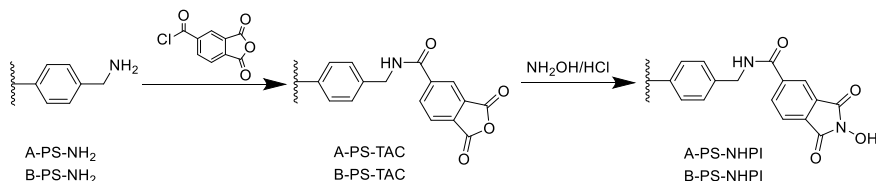
Toluen 55 mmol, NHPI lub NDHPI 2% mol, Co(II) 0,02% mol, acetonitryl 4 g, 90°C, 1,6 MPa, 7 h, ^a zawrót katalizatora

Źródło: [9]

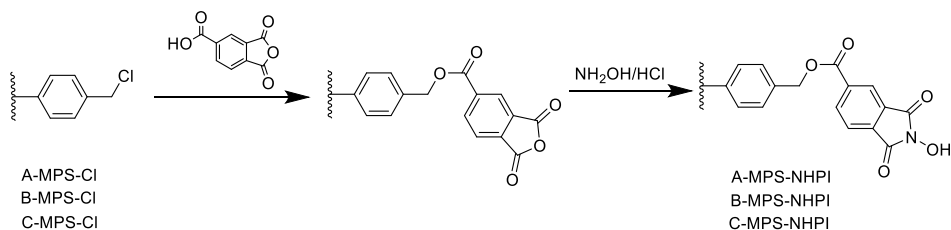
Heterogeniczny NHPI wykazał nieznacznie wyższą aktywność niż homogeniczny NHPI. Jednak próby zawrotu NHPI/SBA-15 zakończyły się niepowodzeniem – uzyskano konwersję poniżej 1%. Zastosowanie NDHPI/SBA-15 pozwoliło na uzyskanie konwersji porównywalnej, zgodnie z oczekiwaniami, do homogenicznego NHPI. Ponadto wykazano, że możliwy jest także zawrót tego katalizatora z niewielkim wzrostem aktywności. W pracy [10] zastosowano analogiczny układ złożony z NDHPI immobilizowanego na SBA-15 domieszkowanych Co(II).

1.2. Nośniki polimerowe

W pracy [11] omówiono wyniki utleniania *p*-metoksytoluenu tlenem wobec NHPI immobilizowanego na dostępnych handlowo nośnikach polimerowych. NHPI immobilizowano poprzez wiązania amidowe na aminometylopolistyrenie (rys. 4) oraz poprzez wiązania estrowe na chlorometylopolistyrenie (rys. 5). W tabeli 3 zestawiono wyniki uzyskane w procesach utleniania prowadzonych bez rozpuszczalnika wobec soli Co(II) oraz azobis(izobutyronitrylu) (AIBN) w 80°C pod ciśnieniem 0,1 MPa.



Rysunek 4. NHPI immobilizowany na aminometylopolistyrenie (A: 4,0 mmol NH₂/g, 200-400 mesh, 2% DVB; B: 2,0-2,2 mmol NH₂/g, 100-200 mesh, 1% DVB)



Rysunek 5. NHPI immobilizowany na chlorometylopolistyrenie (A: 5,5 mmol Cl/g, 16-50 mesh, 5,5% DVB; B: 2,8-3,2 mmol Cl/g, 200-400 mesh, 2% DVB; C: 0,9 mmol Cl/g, 100-200 mesh, 1% DVB)

Tabela 3. Utlenianie *p*-metoksytoluenu tlenem wobec NHPI immobilizowanego na aminometylopolistyrenie oraz chlorometylopolistyrenie

Lp.	Katalizator					O ₂ [mmol]	TON
	Typ	mmol NHPI/g	DVB [%]	Zawrót	Ilość [g]		
1	-	-	-	-	-	0,11	-
2	A-PS-NHPI	1,12	2	0	0,10	0,41	3,7
3				1	0,10	0,67	6,0
4				2	0,08	0,37	3,3
5	B-PS-NHPI	0,81	1	0	0,10	0,79	9,8
6				1	0,10	0,65	8,0
7				2	0,08	0,45	5,6
8	A-MPS-NHPI	1,65	5,5	0	0,10	0,38	2,4
9				1	0,10	0,43	2,7
10				2	0,10	0,51	3,2

Tabela 3 cd. Utlenianie *p*-metoksytoluenu tlenem wobec NHPI immobilizowanego na aminometylopolistyrenie oraz chlorometylopolistyrenie

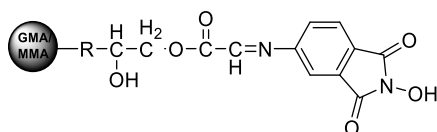
Lp.	Katalizator					O ₂ [mmol]	TON
	Typ	mmol NHPI/g	DVB [%]	Zawrót	Ilość [g]		
11	B-MPS-NHPI	1,11	2	0	0,10	0,42	3,8
12				1	0,10	0,39	3,6
13				2	0,10	0,46	4,2
14	C-MPS-NHPI	0,35	1	0	0,10	0,24	6,0
15				1	0,10	0,22	5,5
16				2	0,10	0,24	6,0

p-metoksytoluen 15,9 mmol, immobilizowany NHPI 0,1 g, Co(OAc)₂·4H₂O 0,02 mmol, AIBN 0,03 mmol, 80°C, 0,1 MPa, 6 h

Źródło: [11]

Heterogeniczne katalizatory wykazały wyższą aktywność w odniesieniu do reakcji prowadzonej jedynie wobec Co(OAc)₂ oraz AIBN. Wyższy stopień sieciowania polimeru (% DVB) wpływał na obniżenie TON. To sugeruje, że dostępność centrów aktywnych może być limitowana poprzez sieciowanie polimeru. Autorzy [11] wykazali, że możliwy jest zawrót użytych katalizatorów. Zaobserwowano jednak niewielki spadek aktywności PS-NHPI oraz wzrost aktywności MPS-NHPI, co może wynikać z usunięcia śladowych ilości zanieczyszczeń z tego katalizatora.

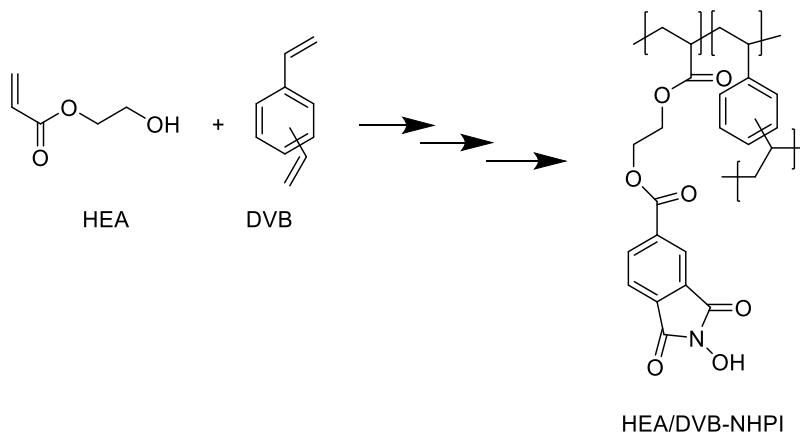
NHPI immobilizowano również na kopolimerze metakrylanu glicydydu i metakrylanu metylu GMA/MMA-NHPI (rys. 6). Ilość grup NHPI immobilizowanych na nośniku wynosiła 1,1 mmol/g [12].



Rysunek 6. GMA/MMA-NHPI [12]

Katalizator zastosowano w procesie utleniania etylobenzenu tlenem wobec Co(OAc)₂ w 100°C w kwasie octowym jako rozpuszczalniku. W procesach prowadzonych jedynie wobec Co(OAc)₂ lub GMA/MMA po 25 h uzyskano konwersję etylobenzenu poniżej 5%, natomiast w procesie wobec GMA/MMA-NHPI/Co(OAc)₂ konwersja wynosiła aż 26,1%. Jako produkt uzyskano mieszaninę acetofenonu i 1-fenyletanolu z przewagą ketonu. Próby zawrotu katalizatora wykazały, że w drugim cyklu reakcji wydajność acetofenonu spadła z 20,1% do 19,0% jakkolwiek w kolejnych etapach (cykle 3-6) wynosiła nie mniej niż 18,7% [12].

W pracy [13] podjęto próby immobilizacji NHPI na kopolimerze 2-hydroksyetyloakrylanu i diwinylobenzenu (rys. 7). Analiza elementarna wykazała, że zawartość grup NHPI immobilizowanych na polimerze HEA/DVB wynosi 2,06 mmol/g.



Rysunek 7. HEA/DVB-NHPI [13]

Tabela 4. Próby zawrotu katalizatora HEA/DVB-NHPI w procesach bez rozpuszczalnika

Lp.	Zawrót HEA/DVB-NHPI	Ilość HEA/DVB-NHPI [g]	O ₂ [mmol]
1	-	-	0,04
2	0	0,10	0,17
3	1	0,09	0,62
4	2	0,09	0,47
5	3	0,08	0,48

p-metoksytoluen 15,9 mmol, Co(OAc)₂·H₂O 0,02 mmol, AIBN 0,03 mmol, 80°C, 0,1 MPa, 6 h

Źródło: [13]

Katalizator wykazał aktywność w reakcji utleniania *p*-metoksytoluenu tlenem bez rozpuszczalnika. Przeprowadzone próby zawrotu wskazują, że może być on wielokrotnie wykorzystywany. Niewielkie straty katalizatora wynikają prawdopodobnie z niewielkiej skali prowadzonych procesów. Zaobserwowano również minimalny wzrost aktywności HEA/DVB-NHPI w drugim cyklu reakcyjnym, co jak zauważyli Autorzy [13] może wynikać z utlenienia się w „reakcji 0” grup obecnych w katalizatorze, które mogły negatywnie wpływać na reakcje utleniania. Podjęto również próby zawrotu katalizatora w reakcji utleniania prowadzonej w kwasie octowym jako rozpuszczalniku (tabela 5) [13].

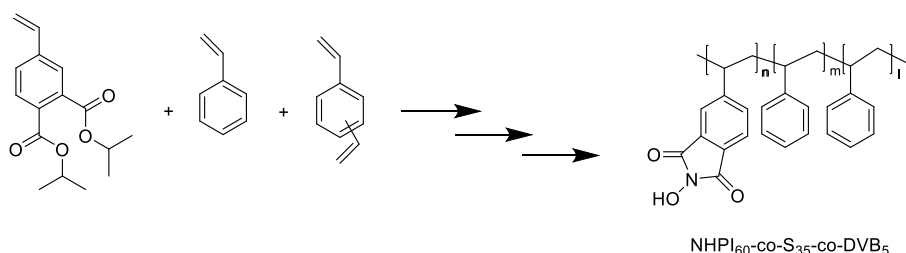
Tabela 5. Próby zawrotu HEA/DVB-NHPI w procesach prowadzonych w kwasie octowym jako rozpuszczalniku

Lp.	Zawrót HEA/DVB-NHPI	Ilość HEA/DVB-NHPI [g]	O ₂ [mmol]
1	-	-	0,02
2	0	0,10	3,33
3	1	0,10	0,25
4	2	0,08	0,00

p-metoksytoluen 5 mmol, Co(OAc)₂·H₂O 0,02 mmol, AIBN 0,03 mmol, kwas octowy 10 ml, 80°C, 0,1 MPa, 6 h,
Źródło: [13]

HEA/DVB-NHPI w pierwszym cyklu reakcyjnym (zawrót 0) wykazał około 160 razy większą aktywność niż układ złożony z Co(OAc)₂ i AIBN. Niestety w kolejnych cyklach jego aktywność drastycznie maleje, co związane jest z degradacją wiązania estrowego w obecności kwasu octowego [13].

W ostatnim czasie opublikowano pracę [14] na temat zastosowania polimeru zawierającego diwinylobenzen, styren oraz ester 4-winyldiizopropylotfalewowy jako nośnika NHPI (rys. 8).

Rysunek 8. NHPI₆₀-co-S₃₅-co-DVB₅ [14]

Katalizator zastosowano w procesie utleniania *p*-metoksytolenu tlenem bez rozpuszczalnika w 80°C przez 6 h. Badania wykazały, że w reakcjach przebiegających wobec NHPI₆₀-co-S₃₅-co-DVB₅ lub Co(OAc)₂ konwersja *p*-metoksytolenu wynosiła ok. 1%, natomiast wobec układu NHPI₆₀-co-S₃₅-co-DVB₅/Co(OAc)₂ aż 22,5%. Niestety w drugim cyklu reakcyjnym aktywność tego układu spada do 6,6%, co wynika z częściowego rozpadu katalizatora. Możliwa jest regeneracja katalizatora polegająca na ponownym przeprowadzeniu ostatniego etapu syntezy NHPI₆₀-co-S₃₅-co-DVB₅ [14].

1.3. Zeolity jako nośniki

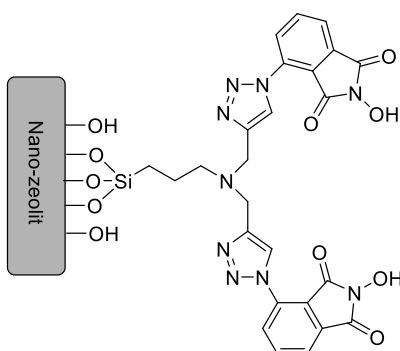
W 2018 roku opublikowano pracę dotyczącą immobilizacji NHPI na funkcjonalizowanym nano-zeolicie NaY (rys. 9). Aktywność katalizatora testowano w reakcji utleniania etylobenzenu nadtlakiem wodoru (30% w H₂O) wobec o-fenantroliny, Br₂ w acetonitrylu jako rozpuszczalniku [15]. Wyniki wpływu ilości tego katalizatora oraz temperatury przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Wpływ ilości katalizatora oraz temperatury na utlenianie etylobenzenu nadtlaniem wodoru

Lp.	Ilość katalizatora	Temperatura [°C]	Konwersja [%]	S _{AcPh} [%]
1	15	25	37	68
2	15	50	58	77
3	15	80	76	85
4	10	80	62	80
5	20	80	78	87

Etylobenzen 1 mmol, H₂O₂ 1,5 mmol (30% w H₂O), 5 h, o-fenantrolina 2,5% mol, Br₂ 3% mol, acetonitryl 5 ml

Źródło: [15]

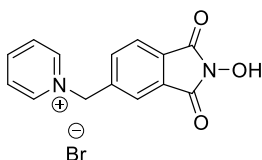


Rysunek 9. NHPI immobilizowany na funkcjonalizowanym nano-zeolicie NaY [15]

NHPI immobilizowany na nano-zeolicie NaY wykazał aktywność katalityczną w reakcji utleniania etylobenzenu już w 25°C. Wraz ze wzrostem temperatury oraz ilości katalizatora wzrastały konwersja etylobenzenu oraz selektywność do acetofenonu. Autorzy [15] z powodzeniem wykorzystali ten układ katalityczny w reakcjach utleniania innych węglowodorów alkiloaromatycznych. W przypadku węglowodorów z grupą benzyłową głównymi produktami były odpowiednie ketony. Zaletą katalizatora jest możliwość co najmniej 5-krotnego zawrotu bez spadku aktywności [15].

1.4. Ciecze jonowe jako nośniki

W 2005 roku w pracy [16] przedstawiono wyniki utleniania węglowodorów z grupą benzyłową tlenem wobec NHPI połączonego z cieczą jonową za pomocą wiązania kowalencyjnego (rys. 10) oraz Co(PF₆)₂ w [bmim][PF₆]. Uzyskano wysokie wydajności odpowiednich ketonów (tabela 7).



Rysunek 10. Py-NHPI [16]

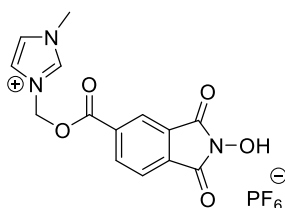
Tabela 7. Utlenianie węglowodorów tlenem wobec Py-NHPI oraz $\text{Co}(\text{PF}_6)_2$

Lp.	Substrat	Produkt	$W_{\text{produkt}} [\%]$
1	indan	indan-1-on	100
2	1,2,3,4-tetrahydronaftalen	2,3,4-trihydronaftalen-1-on	82
3	etylobenzen	acetofenon	84
4	fluoren	fluorenon	96

Substrat 3 mmol, Py-NHPI 5% mol, $\text{Co}(\text{PF}_6)_2$ 1% mol, [bmim][PF_6] 5 ml, 65°C, 0,1 MPa, 24 h

Źródło: [16]

W pracy [17] opublikowanej w 2006 roku omówiono wyniki utleniania 1-fenyletanolu tlenem wobec $\text{Co}(\text{OAc})_2$ oraz NHPI immobilizowanego w cieczy jonowej (rys. 11). W tabeli 8 zestawiono wyniki, w których porównano NHPI-IL z niemodyfikowanym katalizatorem.



Rysunek 11. NHPI-IL [17]

Tabela 8. Porównanie NHPI i NHPI-IL

Lp.	Zawrót	W_{AcPh} wobec NHPI ^a [%]	W_{AcPh} wobec NHPI-IL ^b [%]
1	0	93	98
2	1	80	99
3	2	26	96
4	3	-	98
5	4	-	97

1-fenyletanol 1 mmol, NHPI lub NHPI-IL 10% mol, $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 2% mol, [bmim][PF_6] 2 ml, 80°C, 0,1 MPa, ^a 6 h, ^b 2 h

Źródło: [17]

Badania wykazały, że NHPI-IL wykazał porównywalną do NHPI aktywność w reakcji utleniania 1-fenyletanolu. Zaletą NHPI-IL jest możliwość wielokrotnego zawrotu bez spadku aktywności [17].

2. Podsumowanie

W pracy omówiono opisane w literaturze przykłady immobilizacji NHPI oraz jego analogów na różnych nośnikach. Liczne prace opublikowane w ostatnich latach wskazują, że temat immobilizacji *N*-hydroksyimidów jest aktualny i istotny dla potencjalnej aplikacji tych katalizatorów do przemysłu.

Literatura

1. Recupero F., Punta C., Free Radical Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by *N*-Hydroxyphthalimide, *Chemical Reviews*, 107, (2007), 3800-3842.
2. Chen K., Zhang P., Wang Y., Li H., Metal-free allylic/benzylic oxidation strategies with molecular oxygen: recent advances and future prospects, *Green Chemistry*, 16, (2014), 2344-2374.
3. Coseri S., Phthalimide-*N*-oxyl (PINO) Radical, a Powerful Catalytic Agent: Its Generation and Versatility Towards Various Organic Substrates, *Catalysis Reviews*, 51, (2009), 218-292.
4. Orlińska B., Zawadiak J., Aerobic oxidation of isopropylaromatic hydrocarbons to hydroperoxides catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 110, (2013), 15-30.
5. Ishii Y., Nakayama K., Takeno M., Sakaguchi S., Iwahama T., Nishiyama Y., A Novel Catalysis of *N*-hydroxyphthalimide in the Oxidation of Organic Substrates by Molecular Oxygen, *The Journal of Organic Chemistry*, 60, (1995), 3934-3935.
6. Yoshino Y., Hayashi Y., Iwahama T., Sakaguchi S., Ishii Y., Catalytic Oxidation of Alkylbenzenes with Molecular Oxygen under Normal Pressure and Temperature by *N*-Hydroxyphthalimide Combined with $\text{Co}(\text{OAc})_2$, *The Journal of Organic Chemistry*, 62, (1997), 6810-6813.
7. Rajabi F., Clark J.H., Karimi B., Macquarrie D.J., The selective aerobic oxidation of methylaromatics to benzaldehydes using a unique combination of two heterogeneous catalysts, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 3, (2005), 725-726.
8. Hermans I., Van Deun J., Houthoofd K., Peeters J., Pierre J.A., Silica-immobilized *N*-hydroxyphthalimide: An efficient heterogeneous autoxidation catalyst, *Journal of Catalysis*, 251 (2007), 204-212.
9. Zhou M., Li X., Bao L., Yuan X., Luo H., A New Method for Immobilization of NDHPI on SBA-15 Carrier Used as Catalyst for Selective Oxidation of Toluene, *Catalysis Letters*, 146, (2016), 383-390.
10. Li X., Guo L., He P., Yuan X., Jiao F., Co-SBA-15-Immobilized NDHPI as a New Composite Catalyst for Toluene Aerobic Oxidation, *Catalysis Letters*, 147, (2017), 856-864.
11. Kasperczyk K., Orlińska B., Witek E., Łatka P., Zawadiak J., Proniewicz L., Polymer-supported *N*-hydroxyphthalimide as catalyst for toluene and *p*-methoxytoluene aerobic oxidation, *Catalysis Letters*, 145, (2015), 1856-1867.
12. Gao B., Meng S., Yang X., Synchronously Synthesizing and Immobilizing *N*-Hydroxyphthalimide on Polymer Microspheres and Catalytic Performance of Solid Catalyst in Oxidation of Ethylbenzene by Molecular Oxygen, *Organic Process Research & Development*, 19, (2015), 1374-1382.
13. Łatka P., Kasperczyk K., Orlińska B., Drozdek M., Skorupska B., Witek E., *N*-Hydroxyphthalimide Immobilized on Poly(HEA-co-DVB) as Catalyst for Aerobic Oxidation Processes, *Catalysis Letters*, 146, (2016), 1991-2000.

14. Łątka P., Berniak T., Drozdek M., Witek E., Kuśtrowski P., Formation of N-hydroxyphthalimide species in poly(vinyl-diisopropyl-phthalate ester-co-styrene-co-divinylbenzene) and its application in aerobic oxidation of p-methoxytoluene, *Catalysis Communications*, 115, (2018), 73-77.
15. Hosseinzadeh R., Mavvaji M., Tajbakhsh M., Lasemi Z., Synthesis and characterization of N-hydroxyphthalimide immobilized on NaY nano-zeolite as a novel and efficient catalyst for the selective oxidation of hydrocarbons and benzyl alcohols, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 124, (2018), 839-855.
16. Wang J.R., Liu L., Wang Y.F., Zhang Y., Deng W., Guo Q.X., Aerobic oxidation with N-hydroxyphthalimide catalysts in ionic liquid, *Tetrahedron Letters*, 46, (2005), 4647–4651.
17. Koguchi S., Kitazume T., Synthetic utilities of ionic liquid-supported NHPI complex, *Tetrahedron Letters*, 47, (2006), 2797–2801.

Immobilizacja *N*-hydroksyftalimidu

Słowa kluczowe: *N*-hydroksyftalimid, immobilizacja, utlenianie, tlen

Streszczenie: Dokonano przeglądu literaturowego na temat immobilizacji *N*-hydroksyimidów na różnych nośnikach i ich zastosowania w procesach utleniania. *N*-hydroksyimidy, a szczególnie *N*-hydroksyftalimid (NHPI) to opisane szeroko w literaturze katalizatory reakcji utleniania tlenem. W ostatnich latach podejmowane są próby immobilizacji NHPI na różnych nośnikach. Immobilizacja katalizatora pozwala na proste wydzielenie katalizatora po reakcji i jego zawrót.

Immobilization of *N*-hydroxyphthalimide

Keywords: *N*-hydroxyphthalimide, immobilization, oxidation, oxygen

Abstract: A review on *N*-hydroxyimides immobilized on various supports and their use in oxidation processes has been made. *N*-hydroxyimides, in particular *N*-hydroxyphthalimide (NHPI), are widely reported as catalysts for the oxidation using oxygen. Recently, attempts have been made to immobilize NHPI on various supports. The catalyst immobilization allows simple separation from reaction products and its reuse.

Patricia Hanusová¹, Peter Palček², Milan Smetana³

Wear of endodontic rotary instruments

1. Introduction

NiTi shape memory alloys find their use in several areas such as aerospace, automobile, electronics, medical, dentistry, and others. This is because of their superior mechanical properties (Table 1) compared to the other shape memory alloys. [1]

Table 1. Mechanical properties of NiTi

Tensile Strength ultimate	1070 MPa
Tensile Strength at yield	814 MPa
Elongation at Break	8%

Source: [Own elaboration based on [1]]

In the following paper we focused on the material properties of endodontics SMA instruments manufactured by Nickel-Titanium alloy. NiTi instruments have become an important part of the endodontics for shaping phase of root canal treatment. [2] NiTi endodontic file (**Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**) has increased flexibility and strength compared with stainless steel instruments, but they seem to be vulnerable to fracture in clinical situations. [3] Torsional failure is characterized by a maximum torsional load and angle of rotation.

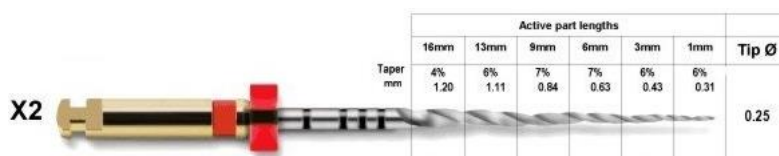


Fig. 1 ProTaper Next X2 [Own elaboration based on [2]]

This last property reveals the capability of the file to twist before fracture. Because of this, file manufacturers have tried to develop new designs,

¹ patricia.hanusova@fstroj.uniza.sk, Department of Materials engineering, Faculty of Mechanical engineering, University of Žilina

² peter.palcek@fstroj.uniza.sk, Department of Materials engineering, Faculty of Mechanical engineering, University of Žilina

³ milan.smetana@fel.uniza.sk, Faculty of Electrical engineering, Department of Electromagnetic and Biomedical engineering, University of Žilina

manufacturing processes, and kinematics to minimize fracture occurrence and create easier and faster techniques that maintain the original canal shape with considerably less errors. [4]

2. Material and methods

Endodontic instruments made of NiTi alloys have been widely preferred by endodontists for removing dead or infected tissue and shaping canals because they have much greater flexibility owing to their low elastic modulus and superelasticity compared with traditional files made of stainless steel [5]. The experiment was solving the problem of broken rotary tools in the treatment of dental canals. The microstructure of the NiTi endodontic tools has been approached by metallographic microscopy. The metallographic samples in the preparation were polished and ground in the TESCAN VEGA LMU automatic grinder. Using the NEOPHOT 32 metallographic microscope, we observed the microstructure of the tools on the longitudinal and transverse sections.

3. Experiment

3.1. Microstructure of rotary NiTi instruments

In recent years, novel thermomechanical processing and manufacturing technologies such as M-Wire and electrical discharge machining have been developed to optimize the microstructure of NiTi alloys and their mechanical properties [6]. The M-wire is subjected to thermomechanical processing resulting in a reported increased flexibility, which could result in better access and preparation of curved canals. ProTaper Next (PTN) are files composed of M-wire but different in their designs [3]. The combination of thermomechanical factors influenced the properties of the instrument and its ability to plastic and elastic deformation. Optimization of the microstructure and transformation behavior of NiTi alloys has improved their flexibility and resistance to fatigue fracture.

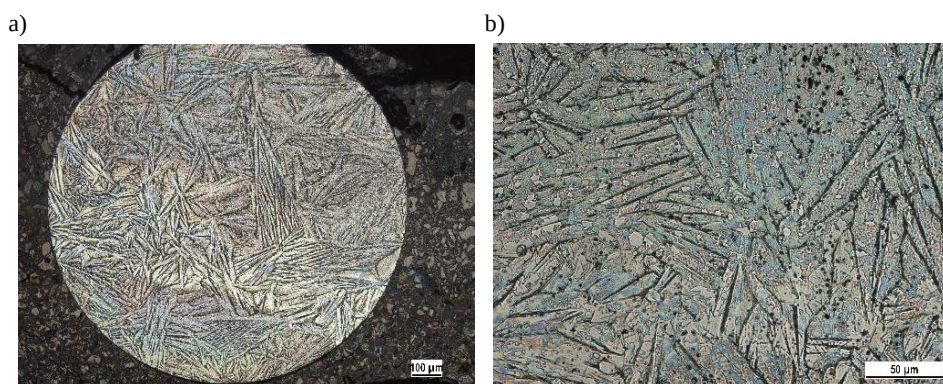


Fig. 2. PTN transverse cross section etched: a) at 100x magnification, b) at 500x magnification [Own elaboration]

In the transverse cross-section (Fig. 2a) we could observe the acicular, martensitic microstructure. The acicular structure was due to long annealing at high temperature and subsequently cooled. The needles were formed around the inclusions, which lead to random orientation in the grains (Fig. 2b). The line inclusions were presented, which indicates the preparation of the blank by rolling or pulling to obtain advantageous mechanical properties. The block formed by the nitinol was first machined into the desired pyramid shape, then twisted into the helix at high temperature and quickly cooled. This is confirmed by the rectangular cross section of the tool, the needle structure and the shape of the inclusions (Fig. 3a). The resulting inclusions, visible at a magnification of 500, formed the compound Ti_2Ni (Fig. 3b). Their occurrence was conditioned by the method of production. Endodontic instruments were probably made of torture. On the transverse section of the rotating tool we observe the martensitic needle microstructure and point inclusions. Point incidences in cross-section confirm the fact that the blank was rolled in which the inclusions are stretched in the pulling direction.

The occurrence of martensite has confirmed the material characteristic of rotary tools and is typical of Ni and Ti alloys, a memory phenomenon. Combination of high resistance to electrochemical corrosion, harmless biological response and relatively low modulus of elasticity while maintaining a sufficiently high strength make titanium alloys very attractive for use in endodontics. Nitinol alloys can be classified according to the heat treatment into multiple types of material modifications. The NiTi alloy morphology depended on the cooling rate. Sufficient cooling from the stable phase β phase allowed the diffusion processes to be performed, and a lamellar microstructure, also referred to as acicular α structure, was created. Lamels formed colonies whose size and shape were controlled. grain morphology, cooling rate, and content of interstitial elements. [6]

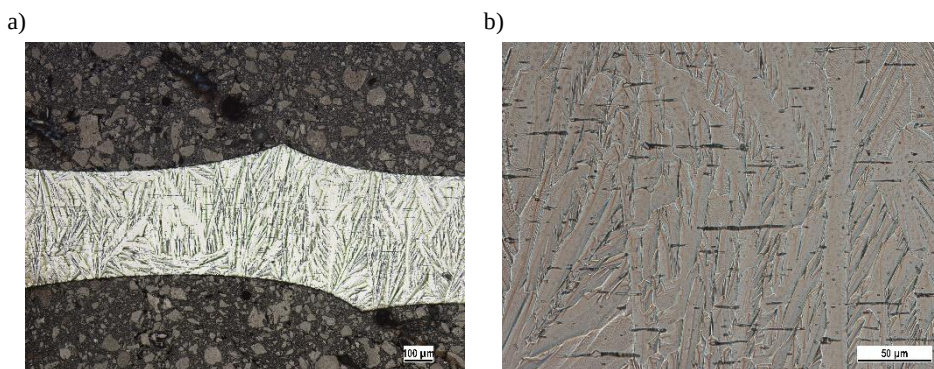


Fig. 3. PTN longitudinal cross section etched: a) at 100x magnification, b) at 500x magnification [Own elaboration]

3.2. Fatigue testing

The simulation of endomotor was in progress on the teflon block which has very similar material properties to the teeth which the tool comes into contact. The endomotor was replaced by a rotary engine at 1200 revolutions and 12 volts (Fig. 4a). By means of electronic pulse speed control, the engine was adapted to the real parameter in the treatment of root canals. The instruments were then allowed to rotate at 100 rpm until they fractured (Fig. 4b).

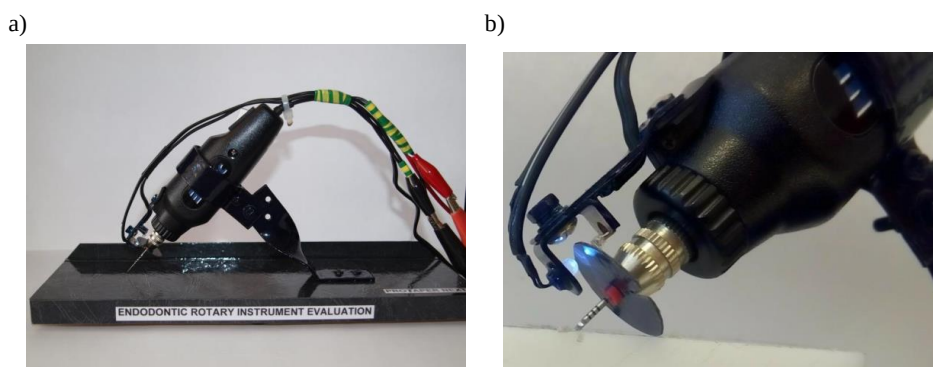


Fig. 4. Constructed endomotor: a) composition of endomotor; b) detail of speed sensor
[Own elaboration]

LabVIEW was programmed to display and record the signal from the engine. Each constant revolution represented the peak in the measured signal. The signal represented the recorded constant speed until the torque of the tool was broken. The number of rotations at the same frequency thus determined the number of cycles before wrapping. The time intervals were constant until the tool break (Fig. 5). With a sudden change of constant speed, we assumed a tool break and the measurement stopped. By analyzing the signal and calculating the number of peaks in the signal, we determined the number of cycles to break the tool. [7]

At this point, the critical voltage value increased. The fatigue limit was exceeded, resulting in a broken rotary tool break. The measured signal was processed in MATLAB. The number of cycles to the tool break was calculated by the sum of the vertices in the signal until the constant speed changes [6]. Fatigue tests were performed on a total of ten rotating tools. All were already used in the dental clinic and disposed of after treating ten teeth. We analyzed data graphically using MATLAB. Looking at the overall signal flow, it was evident that a tool break occurred approximately 90 seconds after the start of the signal.

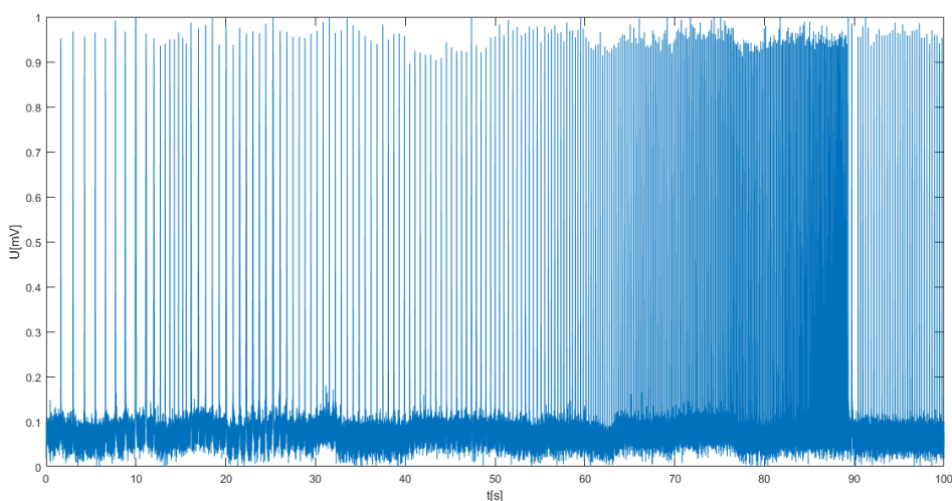


Fig. 5. The waveform of the measured signal. [Own elaboration]

3.3. Fatigue analysis

The selected rotary tool was failed at different cyclic stress angles. The first tool was bent at a 75° angle (Fig. 6). This angle caused the tool to crack at the point of bending during low cycle fatigue. The maximum stress was concentrated around the center of the tool. The fracture area of this tool was $270159.09 \mu\text{m}^2$ (Fig. 8a). Conversely, with a tool fractured at a 45° angle (Fig. 7), a fatigue fracture occurred at the bottom of the tool near the tip.

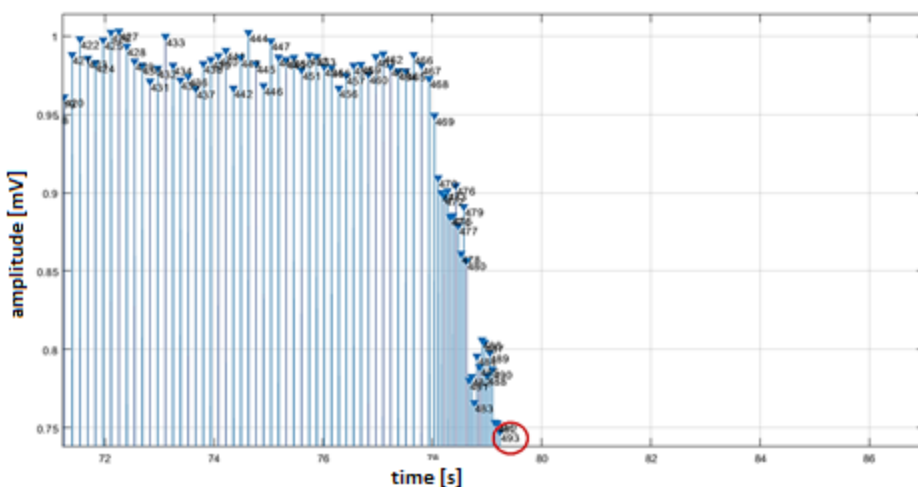
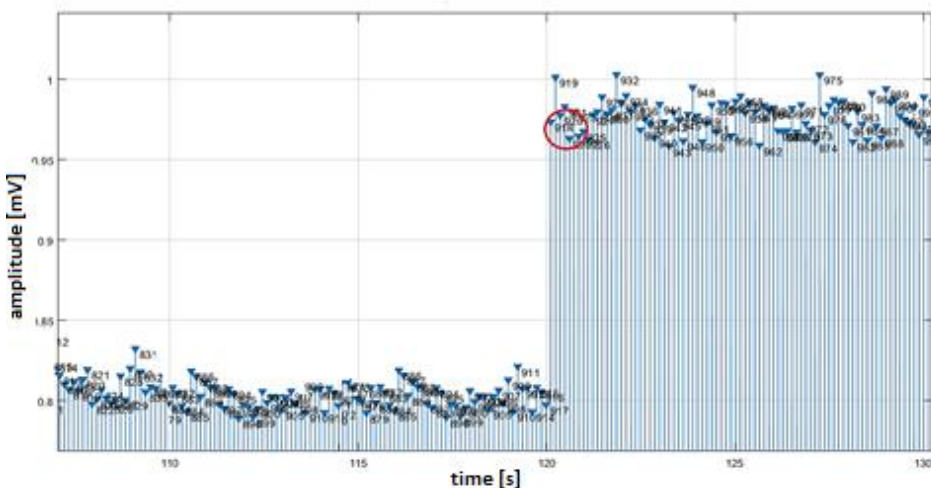


Fig. 6. The waveform of the measured signal. [Own elaboration]

The fracture area diameter was $45,980.16 \mu\text{m}^2$ (Fig. 8b). At this point, the material was cyclically reinforced, with the maximum deformation increasing

proportionally at the maximum stress with increasing speed. As the number of load cycles increases, the number of grains affected by cyclic deformation also increases, activating cyclic micro-deformation in the subsurface layer.

The present deformation strengthening was manifested as a result of high changes in the configuration of dislocations in the affected grains of the surface layer of the material. The cyclic microplasticity changed the mechanical properties of the material in the form of fatigue. When the fatigue limit was exceeded, the instruments were failed. The measured signal with LabVIEW was processed in MATLAB. The number of cycles performed was determined by the sum of the peaks in the signal.



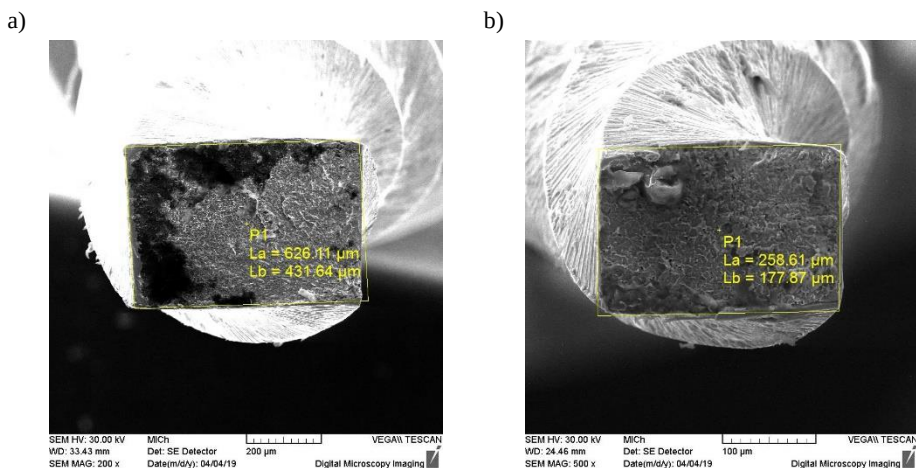


Fig. 8. Measurement of surface area: a) angle 45°, b) 75° [Own elaboration]

4. Results and discussion

Pulse-width modulation serves to transmit an analogue signal using a two-way signal. The two-valued magnitude we used was the luminous flux. When rotary tool was rotating, the photodiode recorded a signal when the light emitted off from the LEDs. Each revolution was registered as log1 and recorded signals as the peak. Ten Protaper Next rotary tools were bent at a 40 ° angle (Table 2). The average number of cycles till rupture was 636.3. After fatigue tests, we analyzed the fracture area of the instruments in REM.

Table 2. Measured values of revolutions.

Number of measurements	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Number of rotations	917	469	592	317	621	359	492	1003	875	718

Source: [Own elaboration]

In the overall view of the tool's fracture surface (Fig. 6a) was a clear point in which the fatigue crack started. The place of initiation of fatigue was in the top right corner (Fig. 6b). The fatigue was spreading from the place of initiation via carrier cross-section of the tool. The main reasons of fracture were the bend at the end of the canal, torsional stress and the amplitude which was significantly higher than the torsional stress. In addition, bending stress after rotation is superimposed on torsional stress and their vector sum may exceed the allowable stress, respectively. to exceed the gradient. The initiation of the fatigue crack was conditioned by surface irregularities from machining of the surface of the tool. At this point, due to surface roughness, a high concentration of stress occurred due to a limited number of load cycles leading to fracture.

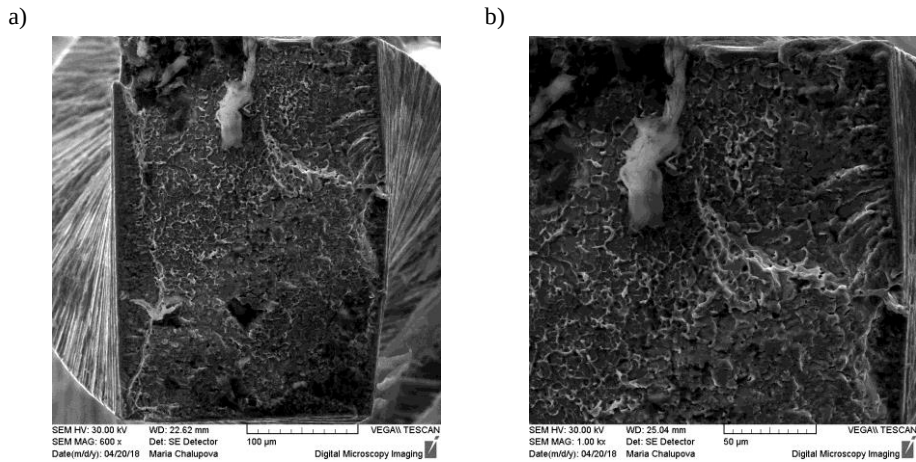


Fig. 9. The tool's fracture surface in a SEM:

a) overall view of the tool's fracture surface; b) detail of initiation of fatigue [Own elaboration]

Typical fatigue manifestations were fatigue striations (Fig. 7a). These lines represent the direction and speed of fatigue in each facet. In a more detailed analysis, secondary cracks were seen as signs of intercrystalline fatigue failure (Fig. 7b). After use, the sterilization of tool is exposed to a temperature of 134 °C and a pressure of 0.83 bar. Dentists use a set of rotary tools for machining ten teeth. Approximately 1,000 cycles are required for each channel depending on channel morphology. The life of the tool is approximately 10,000 cycles. With fatigue tests, we tested the life of one new sterile tool that broke after 12,326 revolutions.

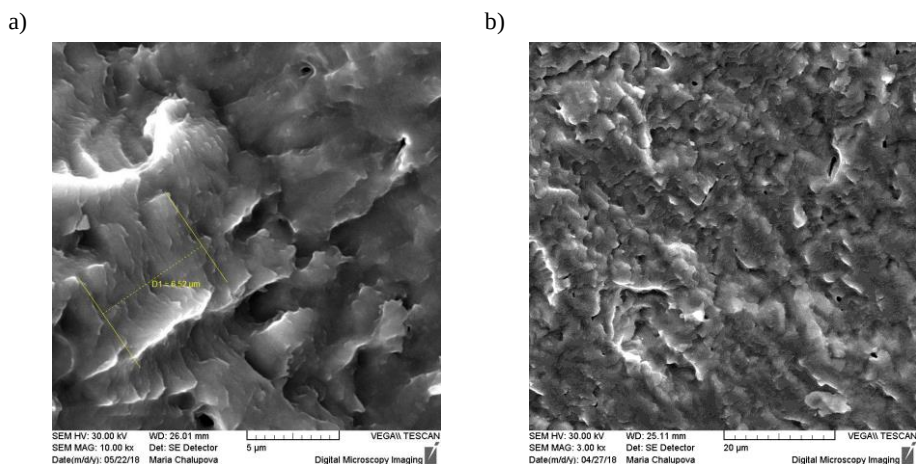


Fig. 10. The tool's fracture surface in a SEM: a) fatigue striations; b) secondary cracks [Own elaboration]

Analyze of the microstructure has been proved that not only sterilization influences the tool, but also cyclic fatigue and torsional overload. The coarse grain

structure and the milled surface of the tool can be considered as the largest tool shortage. The tension is concentrated on the uneven surface of the cutting edges and causes a low-cycle fatigue failure.

If the cyclical stresses are interrupted, the tool material regenerates and resists resistance to fatigue failure. The relaxation process increases and accelerates at a higher temperature, when sterilized and the tool endures a higher number of load cycles. Since the tool is stressed at different cross sections and at different angles to the original axis of rotation, the lifetime of the tool is very problematic.

The rotary instruments were damaged in the area of low cycle fatigue. Discontinuation and sterilization partially prolong lifetime and increase resistance to fatigue breakdown.

Acknowledgements

This research was supported by KEGA Project N. 013ŽU-4/2019.

References

1. Liu, Y., Xie, Z., Humbeeck, J., 1999. Cyclic deformation of NiTi shape memory alloys. In *Materials Science & Engineering A273*, 673-678
2. Singh, K., Sirohi, J., Chopra, I., 2003. An Improved Shape Memory Alloy Actuator for Rotor Blade Tracking. In *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 14.12, 767-786
3. Dayananda, G.N., Subba Rao, M., 2007. Effect of strain rate properties of superelastic NiTi thin wires. In *Materials Science & Engineering* 486.1-2, 96-103
4. Lo Savio, F., Pedullà, E., Rapisarda, E., La Rosa, G., 2016. Influence of heat-treatment on torsional resistance to fracture of nickel-titanium endodontic instruments. In *Procedia Structural Integrity* 2, 1311-1318
5. Karataş, E., Gündüz, H. A., Kırıcı, D. Ö., Arslan, H., Topçu, M. Ç., & Yeter, K. Y., 2015. Dentinal crack formation during root canal preparations by the twisted file adaptive, ProTaper Next, ProTaper Universal, and WaveOne instruments. In *Journal of endodontics*, 41.2, 261-264
6. Ye, J., Gao, Y., 2012. Metallurgical Characterization of M-Wire Nickel-Titanium Shape Memory Alloy Used for Endodontic Rotary Instruments during Low-cycle Fatigue. In *Journal of Endodontics* 38.1, 105-107
7. Palček, P., Markovičová, L., Zatkaliková, V., 2015. *Materiály pre biomedicínske inžinierstvo*. Academic textbook. ISBN 978-80-554-0988-7
8. Hanusová, P., 2018. *Opatrebovanie rotačných nástrojov pri endodontickej liečbe zubných kanálikov*. Diploma thesis. University of Žilina

Wear of endodontic rotary instruments

Keywords: NiTi; ProTaper Next; fatigue

Abstract: Endodontic treatment suggested many concepts, strategies and techniques for preparing root canals. The fractures of rotating NiTi instruments were considered as the main issue of modern endodontics. The causes of failure of tool integrity were affected by torsional tension and cyclic fatigue. A metallurgical characterization of endodontic NiTi instruments has been studied to evaluate the relevance of the material properties of endodontic rotary instruments.

Zuzanna Kaczor¹, Zbigniew Buliński²

Pneumatic engines - technologies review

1. Introduction

The history of pneumatic engines dates back to the 19th century. The first prototypes appeared shortly after the invention of the steam engine. During 200 years of their history, pneumatic motors have evolved significantly, from simple "followers" of the steam machines to very interesting modern rotor conceptions [1÷3].

The aim of the work is to make the reader familiar with the available technologies of pneumatic engines. The work also provide the engines market availability and methods of improving their performance.

2. Technologies of pneumatic engines

Currently available on the market technologies of pneumatic engines can be divided into two main groups based on the type of a motion performed in the engine and into three subgroups that reflect precisely the idea of engine operation. This division is presented in Fig. 1.

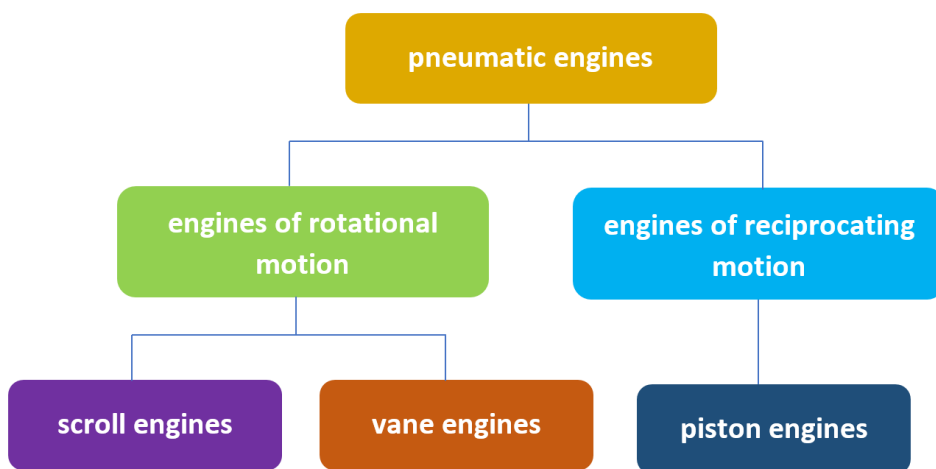


Figure 1. Division of pneumatic engines technologies [Own elaboration]

¹ Zuzanna.Kaczor@polsl.pl, Instytut Techniki Ciepłej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/>

² Zbigniew.Bulinski@polsl.pl, Instytut Techniki Ciepłej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/>

2.1. Piston engines

Both the first prototypes and some currently proposed modern designs of pneumatic engines are based on the concept of a piston engine. Under the pressure of the working medium, in this case, air, the piston moves in the cylinder, transferring mechanical energy to the engine shaft with the connecting rod. The piston moves in the cylinder in a reciprocating motion under the influence of cyclical air supply, expansion and removal. The universality of this idea makes the piston engines able to work as steam-, air- and internal combustion engines (IC). Like all piston engines, cylinder configuration can take a different form depending on the application.

Currently, piston engine idea is being adopted by a Belgian company, Globe, or Spanish company Neumac [4] both selling the engines on a large scale for the industry applications. Fig. 2 presents scheme of pneumatic piston engines from the Globe company catalogue.

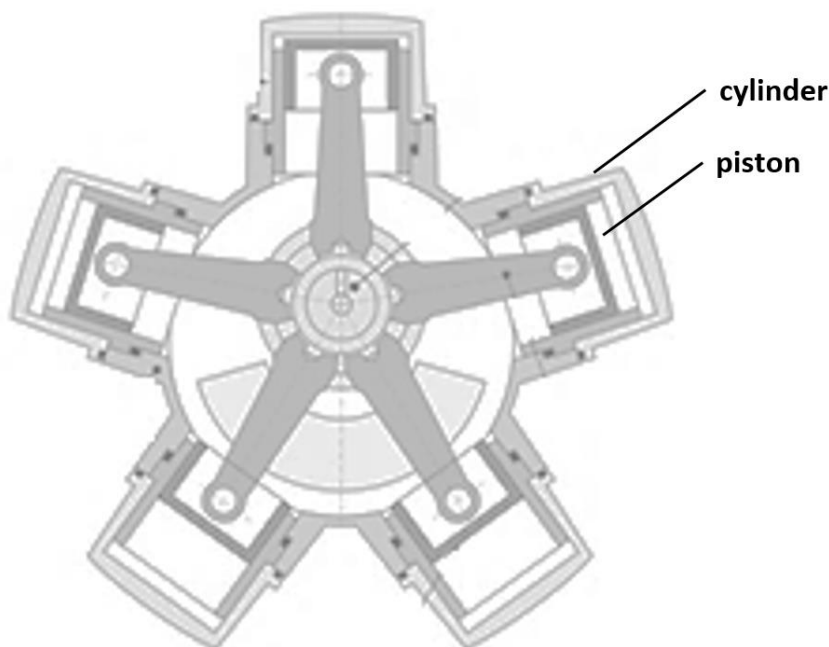


Figure 2. Scheme of pneumatic piston engine [5]

2.2. Scroll engines

The idea of a scroll engine draws on the reverse operation of a scroll compressor. The scheme of scroll engine idea is shown in Figure 3. The most important elements of the engine are two scrolls (one fixed and one moving) located eccentrically in each other. Under the air pressure, the moving scroll changes its position to increase the space for expanding air.

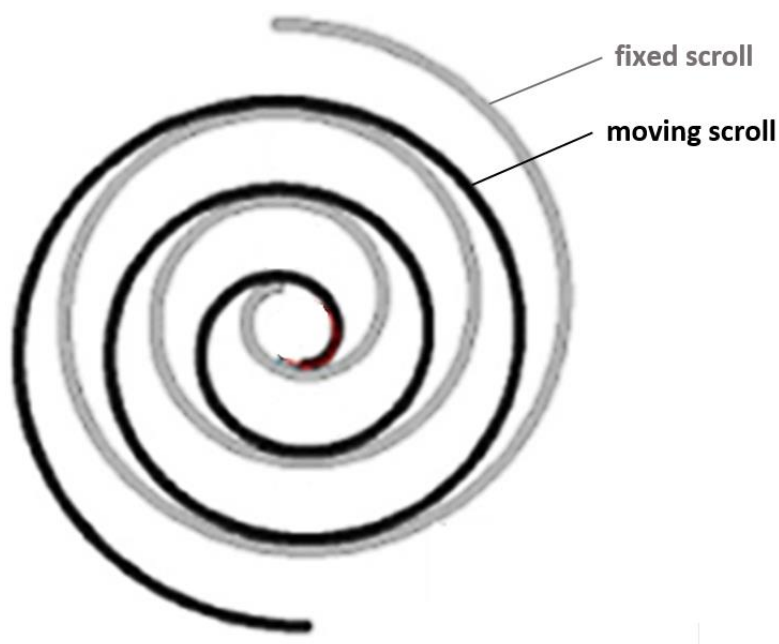


Figure 3. Scheme of pneumatic scroll engine [6]

To the best of the authors' knowledge engines of this construction are currently not commercially available on the market.

2.3. Vane engines

Vane design is being commonly used in industrial versions of air engines and in some prototypes of propulsions for urban vehicles. Industrial constructions are elongated, while the automotive versions are more compact, but the idea remains the same.

The vane engine scheme is shown in Fig.4. The rotor is located in a cylindrical working chamber on an eccentrically placed shaft. The rotor consists of cylindrical filling, blades and slits, in which the vanes hide recurrently, adapting to the instantaneous distance between the rotor and the chamber wall. When the rotor rotates, vanes ensure continuous contact with the inner surface of the chamber dividing the space into several sub-chambers of different volume. Compressed air enters the engines in the sub-chamber of the smallest volume. The portion of air affects all walls of the sub-chamber (cylinder walls, rotor, two vanes) evenly, but it triggers a force proportional to their surface. Thus, the rotor will turn towards the larger vane, the workspace will increase and the torque will appear on the engine shaft. After the rotor reaches the position of maximum volume of working space, the reverse process occurs: the air is being compressed by shrinking volume of sub-chamber, which balances the operation of the engine and ensures constant rotational speed of the engine.

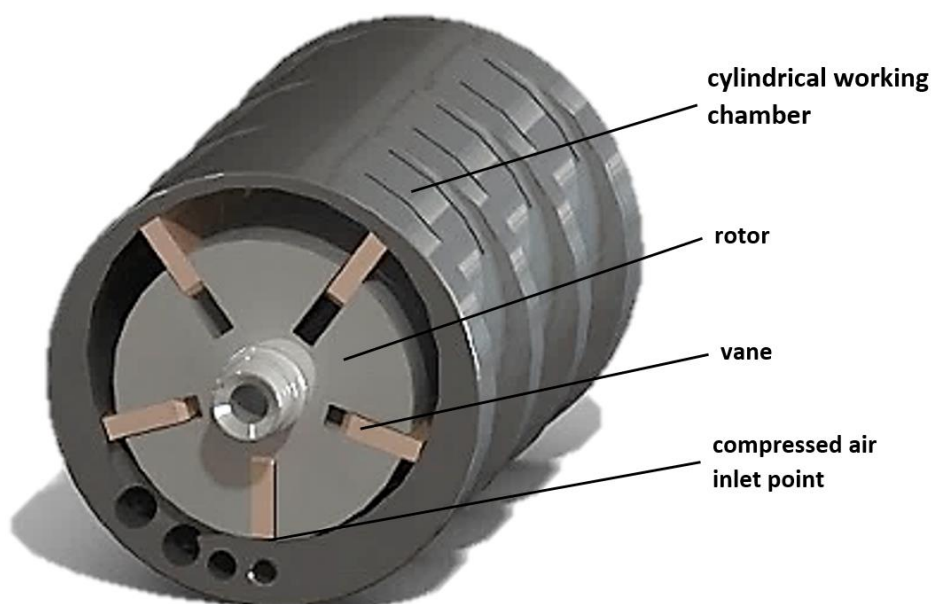


Figure 4. Scheme of pneumatic vane engine [7]

3. Advantages and disadvantages of pneumatic propulsion

Depending on the design, some types of engines offer more advantages, others less. As history shows, for certain applications, pneumatic engines can be even irreplaceable.

A general summary of advantages of pneumatic engines over electric and internal combustion engines is provided below [5, 8, 9]:

- **Safety:** low operating temperature eliminates the risk of overheating or burnout of engine, and due to the lack of sparks and heat emission pneumatic propulsion can be safely used in explosive environments.
- **Maintenance and operation:** The engines are characterized by simple design and small number of moving parts, which makes their maintenance relatively cheap and easy. In addition, the launches occur without a shock, and fuel, which is compressed air, is a clean agent, what extends engine life. Moreover, pneumatic engines are controlled by simple valves (adjusting the pressure or flow rate of air) in a wide range of rotational speed, and exceeding the nominal value does not cause any damage, unlike in case of electric motors.
- **Compact design:** compared to electric engines of similar power, pneumatic propulsions have smaller sizes and lower weight.
- **Flexibility:** Pneumatic motors can be powered by any type of gas of increased pressure and, therefore, serve as energy recovery expanders in gas transmission installations. Pneumatic engines can also work

as compressors, so as dual-purpose machines. The engines can work in environments requiring high standards of purity, as they can be sterilized.

- Possibilities: Due to the expansion process taking place in pneumatic engines, the exhaust air has a very low temperature and therefore could be used for refrigeration purposes. Pneumatic engines are also potentially highly ecological, assuming that the energy needed for the compression process would come from renewable energy sources (excluding the processes of manufacturing and recycling of machinery and equipment in the energy transformation chain).

Despite many undeniable advantages, pneumatic propulsions also show some disadvantages, that should be taken into account at the stage of design and reasonability evaluation of their application or selection for specific installations. A summary of the problematic issues is presented below [9÷11]:

- Energy losses: The main disadvantage of a pneumatic engine is the long chain of energy transformations, which take place before the torque produced by engine could be finally used for assumed applications. Every energy conversion process generates losses, enlarged by technological imperfections of subsequent machines in the chain of conversion. The key issue is the energy to propel the compressor. But if this energy, as already mentioned, came from renewable sources, installation “renewable energy source - compressor - pneumatic engine” would be highly ecological. There are also solution proposals in which the gravity is used to drive a compressor when the pneumatic vehicle rolls down a hill. Another solution is *recuperative braking*, which is conversion of kinetic energy from the braking period into electricity, that would further serve to drive the compressor.
- Energy density: The amount of energy stored in the compressed air unit is relatively small compared to the energy stored in the traditional fuel unit (gasoline, diesel) or in electric batteries. For comparison, a kilogram of air under pressure of 30 MPa contains about 134 Wh of energy, a kilogram of an average electric battery 200 Wh, and a kilogram of gasoline 13,000 Wh. Low energy density directly translates into a small potential range of pneumatic vehicles. Engine performance can be increased by raising the compressed air temperature before it enters the engine. However, the energy to heat up the air would have to come from an external source, which still does not improve the low performance of compressed air as a propelling agent. However, the heat to warm up the air could also come from the braking system. The amount of energy “taken on board” of the vehicle also depends on the capacity of the tanks used. Air is not flammable gas, but a sudden release of energy contained in the tank in a possible accident could be dangerous. Thus, the size of the tank installed in pneumatic vehicles would be a compromise between the range and safety of vehicle use.

- Risk of icing: Low exhaust gas temperature is an advantage allowing to use waste cool but also causes that in some models, may occur a risk of ice on these engine parts where the air reaches the lowest pressure and temperatures much below 0 ° C.
- Environment: Many companies have already made efforts to introduce pneumatic vehicles to the market, presenting interesting prototypes of various types of vehicles. Still, for various reasons, the automotive market only promotes combustion or electrical solutions. Resistance to new technologies is nothing new. Unfriendly circumstances are not a disadvantage of the technology itself, but they definitely hinder its spread, and hence, suspend the inflow of funds, due to which it could be improved.

Despite many unsuccessful attempts to introduce pneumatic vehicles on the automotive market, pneumatic engines are a common and highly valued solution used in technological systems in numerous branches of industry. Pneumatic motors are used in weaving, petrochemical, printing and chemical plants, as well as in aviation, agriculture or in food processing plants [9].

4. Modifications

Pneumatic engines for vehicles propulsion face the problem of limited range caused by a finite capacity of the compressed air tank [12]. To increase this range, the following modification may be adopted [8]:

- Combination of the air engine with an additional gas engine propelling the compressor, which then supplies the air engine- the vehicle contains only a gas tank; additionally the heat from the gas engine increases the air temperature and thus improves the performance of the whole system.
- Combination of the air engine with an electric motor- the pneumatic motor serves for acceleration while the electric motor maintains the speed.
- Additional combustion of conventional fuel in order to increase the temperature of compressed air- improvement the engine performance leading to reduced intake of compressed air.
- Closing or partial closing of the air circulation - re-compression and use of exhaust air.
- Self-filling - (so called *unlimited range cars*) – adding a compressor, which starts when the vehicle drives down a hill and uses gravity force to propel the air compression process.

5. Summary

The work presents various technologies of engines using energy of compressed air for industrial and automotive applications. Methods of modifying the original structures to improve machine performance are also described, as well as summary of pneumatic engines advantages and disadvantages was presented.

Despite many available solutions, so far pneumatic engines have found their place only in the industry, where due to their numerous advantages (including

non-sparking work and low temperature of the working medium) the engines work out excellently in applications, where the use of electrical or combustion machines would be relatively problematic.

Proposals of pneumatic engines for vehicle propulsion remain still in the sphere of prototypes. Interesting pneumatic vehicle proposals are already given (Fig. 5). However, it is a technology with a significant ecological potential (assuming propelling the compressors with renewable energy), simultaneously simple and proven (based on the development state of the compressors technology), so it is worth waiting for soon introduction of pneumatic engines also into the zero-emission vehicles market.



Figure 5. MDI company Proposal of pneumatic vehicle [13]

Literature

1. H.R. Ditmore, An investigation of an innovative power pack and motor for a compressed air car of practical performance, PhD thesis, University of Westminster, United Kingdom, 2011.
2. I.T. TÓTH, Compressed Air, as an Alternative Fuel, in: 1st Agria Conf. Innov. Pneum. Veh. ACIPV 2017 Proc., 2017: pp. 17–21.
3. S. Gierlotka, Pneumatic locomotives in mine transport (in Polish: Lokomotywy pneumatyczne w przewozie kopalnianym), Hered. Minariorum. 2 (2015) 131–138. doi:ISSN 2391-9450.
4. Neumac, official website of the company available at <http://www.neumac.es> [accessed 22.06.2019].
5. Globe Airmotors B.V., official website of the company available at <https://globe-benelux.nl/airmotors/en/> [accessed 22.06.2019].
6. L. Yang, J. Wang, S. Mangan, J.W. Derby, N. Lu, Mathematical model and energy efficiency analysis of a scroll-type air motor, Int. J. Appl. Math. (2008). doi:IJAM_38_1_03.

-
7. Modec, official website of the company available at <https://www.modec.fr/> [accessed 22.06.2019].
 8. D. Marvania, S. Subudhi, A comprehensive review on compressed air powered engine, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 70 (2017) 1119–1130. doi:10.1016/j.rser.2016.12.016.
 9. Desoutter, company's offer on pneumatic engines available at <https://www.desouttertools.com/> [accessed 20.09.2019].
 10. P. Górecki, Batteries and more ...“ (in Polish: „Akumulatory i nie tylko...”), *Elektron. Prakt.* (2015) 10300.
 11. A. Gajek, P. Strzępek, Badania odzywsku energii hamowania pojazdu o napędzie hybrydowym, *Politechnika Krakowska*.
 12. A. Papon, F. Creutzig, L. Schipper, Compressed Air Vehicles. Drive-Cycle Analysis of Vehicle Performance, Environmental Impacts, and Economic Costs, *J. Transp. Res. Board.* 2191 (2010) 67–74. doi:10.3141/2191-09.
 13. MDI, official website of the company available at <https://www.mdi.lu> [accessed 22.09.2019].

Pneumatic engines- technologies review

Keywords: pneumatic engine, compressed air, vane, piston, scroll, hybrid

Abstract: The work presents construction of pneumatic motors for industrial and automotive applications. The conceptions have been divided into main groups due to the type of motion performed by the essential engine components and into several subgroups referring to the general idea of engine operation. The working principles of machines of particular categories are discussed and their market availability is considered. A summary of advantages and disadvantages of pneumatic propulsion is presented. Then, methods to modify basic structures to extend the range of vehicles propelled by pneumatic engines whose working time is determined by the capacity of tanks with compressed air are summarised.

Silniki pneumatyczne- przegląd technologii

Słowa kluczowe: silniki pneumatyczne, sprężone powietrze, łopatkowe, tłokowe, spiralne, hybrydowe

Streszczenie: W pracy zestawiono współcześnie dostępne rozwiązania konstrukcyjne silników pneumatycznych dla zastosowań przemysłowych i motoryzacyjnych. Rozwiązania podzielono na główne grupy ze względu na rodzaj ruchu wykonywanego przez zasadnicze elementy silnika oraz na podgrupy ujmujące ogólnie ideę działania silnika. Omówiono sposób działania maszyn poszczególnych kategorii oraz podano ich dostępność rynkową. Przedstawiono zestawienie wad i zalet napędów pneumatycznych. Następnie przedstawiono różne sposoby modyfikacji podstawowych konstrukcji celem wydłużenia zasięgu pojazdów napędzanych silnikami pneumatycznymi, których czas pracy zdeterminowany jest pojemnością zbiorników ze sprężonym powietrzem.

Sofija Kekez¹, Agnieszka Koziółek²

The Use of Nanomaterials in Concrete

1. Introduction

First introduced only as an idea in 1959 by Nobel laureate Richard P. Feynman in his lecture “Plenty of room at the bottom”, nanotechnology has come a long way. Technological developments in the last few decades have proved possible Feynman's ideas of manipulating and controlling matter at an extremely small scale, even at the level of molecules and atoms, meaning at the nanoscale. Drexler gave one of the earlier definitions of nanotechnology as “the control of matter based on molecule-by-molecule control of products and byproducts through high-precision systems”. Thus, it may simply be defined that nanotechnology refers to understanding, controlling and manipulating material at the nanoscale.

Nanotechnology holds great promise for improving multiple areas of science like medicine or engineering. Addition of nanomaterial to concrete is one of the possible application in civil engineering. Using appropriate amount of nanoparticles in concrete enhances its properties, moreover concrete can gain completely new features.

2. Nanotechnology

The nanomaterial is a particle with at least one dimension at the nanoscale (0,1-100 nm). It occurs in different shapes and sizes, where the following two basic types are defined as nano-objects (nanoparticle, nanofiber, nanotube, nanorod) and nanostructured materials (nanocomposite, nanofoam, nanoporous or nanocrystalline material). Specific characteristics that these materials possess make them useful in accommodating novel capabilities to composites, such as self-sensing, self-rehabilitation, self-cleaning, self-vibration damping, self-structural health monitoring, self-healing, etc.

Nanotechnology encompasses two main approaches. First, the “top-down” approach, implies that larger structures are reduced in size towards the nanoscale while maintaining their original properties without atomic-level control (f.e., miniaturization in the domain of electronics) or structures are deconstructed from larger into their smaller composite parts. The second is the “bottom-up” approach, also called “molecular nanotechnology”, in which materials are engineered from atoms or molecular components through a process of assembly or self-assembly. While most contemporary technologies rely on the “top-down” approach,

¹ Sofija.Kekez@polsl.pl, Jednostka naukowa, Budownictwo, Politechnika Śląska, <http://strona.polsl.pl/>

² a.koziółek@onet.eu, Jednostka naukowa, Budownictwo, Politechnika Śląska, <http://strona.polsl.pl/>

“molecular nanotechnology” holds great promise for breakthroughs in materials and manufacturing, electronics, medicine and healthcare, energy, biotechnology, information technology, and national security [1].

Nano-engineering encompasses techniques of manipulation of the structure at the nanometer scale to develop a new generation of tailored, multifunctional, cementitious composites with superior mechanical performance and durability potentially having a range of novel properties such as: low electrical resistivity, self-sensing capabilities, self-cleaning, self-healing, high ductility, and self-control of cracks. Concrete can be nano-engineered by the incorporation of nanosized building blocks or objects (e.g., nanoparticles and nanotubes) to control material behavior and add novel properties, or by the grafting of molecules onto cement particles, cement phases, aggregates, and additives (including nanosized additives) to provide surface functionality, which can be adjusted to promote specific interfacial interactions [1].

2.1. Nanotechnology in concrete

Concrete is a nanostructured, multi-phase, composite material that ages over time. It is composed of an amorphous phase, nanometer to micrometer size crystals, and bound water. The properties of concrete exist in multiple length scales (nano to micro to macro) where the properties of each scale derive from those of the next smaller scale. Any processes that occur at the nanoscale may ultimately affect the properties and performance of the bulk cementitious composite material. The amorphous phase, calcium–silicate–hydrate (C–S–H) is the “glue” that holds the concrete together and is itself a nanomaterial.

Viewed from the bottom-up, concrete at the nanoscale is a composite of molecular assemblages, surfaces (aggregates, fibers), and chemical bonds that interact through local chemical reactions, intermolecular forces, and intraphase diffusion [1]. Different techniques can be used effectively in a bottom-up approach to control concrete properties. Concrete can be nano-engineered by the incorporation of nanoparticles and nanotubes to control material behavior and add novel properties, or by the grafting of molecules onto cement particles, cement phases, aggregates, and additives (including nanosized additives) to provide surface functionality, which can be adjusted to promote specific interfacial interactions.

Carbon nanotube (CNT) is an allotrope of carbon with a cylindrical nanostructure. It is generally a few nanometers in diameter and several micrometers in length. CNT is categorized as single-walled (SWCNT) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) depending on the number of layers of atoms. In recent years, CNTs have been widely applied in a variety of fields due to their excellent mechanical properties, such as high breaking strength (100 GPa) and Young’s modulus (1 TPa), high bonding force with matrix, large deformation and high ductility (the elongation at break of CNT is 18%), high aspect ratio (>500), and excellent electrical conductivity [2].

The tensile strength and stiffness of CNTs are hundreds and tens of times that of steel, respectively, although their weight per volume of CNTs is a mere fraction that of steel. CNTs reinforce concrete at the nanoscale rather than the macro scale in the manner of traditional steel reinforcement bars. In the mesoporous environment of concrete, nanoscale reinforcements can act as fillers to produce a denser, less porous material. Nanoscale reinforcements can also inhibit crack growth in the initial stages (and thus prevent crack propagation) [3]. It has been reported that the addition of CNTs in concrete could increase its strength by 2 times and electrical conductivity by 40 times, which makes it an excellent sensing material.

Nano-SiO₂ (nano-silica) is obtained by synthesis of silica sol or by crystallization of nano-sized crystals of quartz. It is pozzolanic active and reacts with products of cement hydration forming additional C-S-H phase. Nano-SiO₂ improves the interfacial transition zone by digesting Ca(OH)₂ crystals, decreasing orientation of its crystals and reducing size of Ca(OH)₂ [4]. In concrete nano-SiO₂ enhances the nucleation, densifies concrete structure, improves strength and durability and decreases permeability [5].

Nano-TiO₂ (nano-titanium dioxide) has three crystalline forms – anatase, rutile and brookite. Its strong photocatalytic activity helps reducing pollution from air and cleaning its surface. Addition of nano-TiO₂ increases strength of concrete and enhances the cement nucleation. It also turns the colour of concrete to white.

3. C-S-H structure

Compounds of cement, especially calcium silicates that are responsible for strength of concrete, react with water. Calcium silicate hydrate and calcium hydroxide are one of the products of cement hydration. Structure of concrete matrix is important, porosity and structure of pores influence strength and durability of concrete. Nanoparticles can promote cement hydration due to their high reactivity. They act as nuclei for cement phases. Their role as nanoreinforcement and as filler, densifying the microstructure, leads to reduction of porosity.

Nano silica is a pozzolanic material and reacts with calcium hydroxide during cement hydration forming additional C-S-H phase responsible for strength development. Moreover addition of nano-silica also improves impermeability, durability, reduces Ca-leaching and accelerates hydration process. Additionally diameter of pores is reduced [5]

Issue for all nanoparticles is that of effective dispersion. They tend to agglomerate leading to increased porosity. It is particularly significant at high loadings, even low loadings experience problems with self-aggregation. When amount of nanoparticles is excessive the workability of cement composite worsens. The surface area of nanoparticles absorbs more water and intensifies the agglomeration phenomena [6]. Aggregation of nanoparticles reduces the benefits of their small size and creates unreacted pockets leading to a potential for concentration of stresses in the material.

4. Self-cleaning properties

Addition of nanomaterial occurs not only as strength enhancement, but also can result in completely new properties of cement-composite material. Due to strong photocatalytic activity nano Titanium Dioxide removes pollution from air and purifies its surface.

Activation requires an irradiating source with wavelength near-UV region [7]. Electron from the valence-band moves to the conduction-band, forms Superoxide with Oxygen or, when electron gets in contact with water, Hydroxyl Radicals OH. Due to their high reactivity compounds are able to oxidize pollutants such as NO_x, SO_x etc [8]. Furthermore addition of nanotitanium dioxide whitens concrete, therefore it reflects sunbeam, which leads to reduced heat gain [9]. Addition of nano-TiO₂ also prevents concrete from bio-corrosion

Wettability of concrete containing TiO₂ increases after light irradiation. It reduces bond strength between titanium and the closest oxygen, which is then removed when water appears. Highly hydrophilic surface is formed and allows water to spread and wash off the pollutants [7].

5. Structural Health Monitoring (SHM)

Structural health monitoring (SHM) gives a diagnosis on the condition of structural materials, structural elements and the overall condition of the whole structure at any moment of its lifespan. Furthermore, it provides data about structural behavior thus allowing further prognosis of the behavior of structural elements, the evolution of damages, the occurrence of fatigue, crack propagation, etc.

SHM involves the integration of sensors, possibly smart materials, data transmission, computational power, and processing ability inside the structures. Concrete is a brittle material which means that the cross-section failure is sudden and without plastic deformations as visible warning signs. SHM may alert and provide information about the exceeding deformation and so allow to reconsider the design or management of the structure. The operational equipment excludes the need for human involvement, so human labour and errors are at its minimum. Authors in [10] imply that in effect, structural health monitoring:

- allows optimal use of the structure for the users at minimized downtime, to avoid catastrophic failures,
- gives an improvement of the design,
- changes drastically the maintenance service by:
 - aiming to replace scheduled and periodic maintenance inspection by performance-based (or condition based) maintenance (long term) or at least (short term) by reducing the present maintenance labor, in particular by avoiding to dismount parts where there is no hidden defect,
 - minimizing human involvement and consequently reducing labor, downtime and human errors, and thus improving safety and reliability.

Structural health monitoring in civil engineering measures occurrence such as corrosion, crack width, delamination, rotation, displacement, stress, strain, acceleration, velocity and other, which are induced by external effects.

Sensors are devices which respond to physical stimuli producing an electrical signal. By strategically placing them on or in the elements of the structure and analyzing measured responses, engineers can identify the occurrence of the damage. Monitoring systems can be passive and active. Passive monitoring has been used in traditional monitoring systems such as cable networks and wireless sensing networks. The perks and drawbacks of these systems depend on the type which is used, however, their universal feature is the lack of feedback to occurrence of external stimuli. Active monitoring uses equipment with both sensors and actuators, so perturbations are generated in the structure thanks to actuators and the response of the structure is monitored using sensors [11]. Modern-day active monitoring systems imply that the structure is predesigned to respond to any change in its condition. These systems introduce smart materials and intelligent systems of sensors and actuators into new or existing structures [12]. The issue which frequently occurs within the SHM systems is the lack of compatibility between the sensor and the observed concrete structure, and new nanoengineered cementitious (smart) materials are the solution because they act as both sensors and structures.

5.1. Nanomaterials in SHM

Nanomaterials are used in SHM primarily because of their high electrical conductivity which directly affects their self-sensing and self-monitoring capabilities. This chapter will review the possible use of carbon nanotubes (CNTs) in concrete in order to achieve sustainable SHM systems. Incorporating CNTs into concrete and using their piezoresistive ability can enable new material with superior mechanical behavior and self-sensing ability.

The cementitious composite material (concrete) with a certain addition percentage of carbon-based nanomaterial is called self-sensing concrete. The sensitivity of the sensing ability of this material is described by the relationship between strain and the fractional change in electrical resistance. Furthermore, self-monitoring of structures is performed by measuring the variation of an electrical property that is correlated to stress and strain, usually electrical resistance.

Self-sensing concrete used for SHM can be in bulk, coating, sandwich, bonded or embedded form. In comparison to the bulk form, other four forms can achieve higher monitoring efficiency and lower construction costs, because the self-sensing concrete in relatively smaller volume lies only in key positions in the structure. Concrete made with the addition of CNTs may be used in bulk, coating or embedded form. Used in bulk form, it could form a grid network over the entire volume of the element and thus provide exact real-time monitoring of every point of the structure. Otherwise, self-sensing concrete in coated form could provide useful information on the surface damage of the structure (cracks, corrosion) and simultaneously ensure chemical protection aside from additional reinforcement.

When carbon nanotube is subjected to stress/strain, its electrical properties will change with the level of stress/strain, expressing a linear and reversible piezoresistive response even for a large strain of 3.4%. In addition, the small diameter and high aspect ratio of CNT are favorable for motivating field emission conduction [2]. Except for the electrical conductivity, nanosensors should fulfill the following requirements:

- Wide stress/strain range of detection,
- Reversible response upon stimulus removal,
- Ease of response measurement,
- No negative effect on the structural properties of structure,
- Chemical stability and durability,
- Cost-effectiveness.

Manufacturing of cementitious composites by incorporating carbon-based nanomaterials is an extremely challenging task due to the crucial problem of obtaining a homogeneous dispersion of a nanomaterial within the cement matrix. Carbon-based nanomaterials are prone to form aggregates and bundling as an effect of both their high hydrophobicity and strong Van der Waals forces. Nonuniformly dispersed nanoparticles strongly influence the workability and microstructure of cement composites and hinder the ongoing hydration. Furthermore, there is a possibility of decreasing the sensitivity of the sensing ability. However, if properly dispersed, CNTs can bring the field of structural health monitoring to the next level and make large-scale sensing a reality.

6. Safety issues

There are concerns about influence of nanomaterials on human health. Due to their small size they can easily be inhaled by people and cause damage to cells. Nanomaterials like carbon nanotubes have ability to pierce the cell's membrane. Table 1. presents possible toxicological effects on human health caused by chosen nanoparticles.

Table 1. Possible toxicological effects

Type of nanoparticle	Observed toxicological effects
Carbon nanotubes	Reactive Oxygen Species (ROS) generation and damage to DNA and cell membranes, mechanical cell piercing, apoptosis, necrosis, respiratory inhibition in mitochondria, liver damage
TiO ₂ nanoparticles	ROS generation and oxidative damage, cell damage via ion release DNA damage, reduction in metabolic and mitochondrial activities, suppression of photosynthesis
SiO ₂ nanoparticles	ROS toxicity, cell enlargement in microorganisms, reduction in photosynthetic pigment content, inflammatory and immune responses, apoptosis, up-regulation of tumour necrosis factor

Source: [13]

7. Conclusion

It is now clear that important features of the calcium-silicate-hydrate structure and other cement phases exist at the nanometer scale and that a fundamental understanding of the nanoscale processes is necessary to predict and control the material properties and performance through to the macroscale. This understanding is essential to transition from traditional empirically driven approaches to more rigorous and detailed design methods. An important challenge in this endeavor is building the bridge between the nano and macroscopic length and time scales. Advances in material characterization techniques and materials science are providing the capabilities to make this possible.

The potential of nanotechnology to improve the performance of concrete and to lead to the development of novel, sustainable, advanced cement-based composites with unique mechanical, thermal, electrical and other properties is promising and many new opportunities are expected to arise. However safety and economic factors are still issues inhibiting production of nano concrete in commercial scale. The development in computational science is enabling scientists and engineers to obtain more information about concrete, from the atomic to the continuum scale, and the role of nanoscale structures on its performance and durability.

Acknowledgements

This paper was funded by Interdisciplinary PhD Studies „SymIn“ - Simulation in Engineering, POWR.03.05.00-IP.08-00-PZ1/17.

Literature

1. Sanchez F., Sobolev K.: Nanotechnology in concrete - A review, Construction and Building Materials. Elsevier Ltd, Vol. 24, No. 11, 2010.
2. Han B., Yu X., Ou J.: Carbon-Nanotube-Based Self-Sensing Concrete. Butterworth-Heinemann, Self-Sensing Concrete in Smart Structures, Chapter 10, 2014.
3. Hanus M.J., Harris A.T.: Nanotechnology innovations for the construction industry. Progress in Materials Science, Vol. 58, 2013.
4. Wang X.F. et al.: Effect of nano-SiO₂ on strength, shrinkage and cracking sensitivity of lightweight aggregate concrete. Construction and Building Materials. vol. 175, pp. 115–125, 2018.
5. Singh N.B., Kalra M., Saxena S.K.: Nanoscience of Cement and Concrete. Materials Today: Proceedings, 2017.
6. Niewiadomski P., Hoła J., Ćwirzeń A.: Study on properties of self-compacting concrete modified with nanoparticles., Archives of Civil and Mechanical Engineering, Vol. 18, No. 3, 2018.
7. Diamanti M.V., Pedferri M.P.: Concrete, mortar and plaster using titanium dioxide nanoparticles: applications in pollution control, self-cleaning and photo sterilization, chapter in book Nanotechnology in Eco-Efficient Construction: Materials, Processes and Applications, 2013.
8. Bolte G., Dienemann W., Smolik I.: Can concrete purify the air?, in Dni betonu, 2008.

9. Shen S., Burton M., Jobson B., Haselbach L.: Pervious concrete with titanium dioxide as a photocatalyst compound for a greener urban road environment. *Construction and Building Material*, vol. 35, 2012.
10. Grosse C.U., Gehlen C., Glaser S.D.: *Sensing Methods in Civil Engineering for an Efficient Construction Management*. ACM, 2007.
11. Balageas D.: Introduction to Structural Health Monitoring, chapter in book *Structural Health Monitoring*. ISTE, Chapter 1, 2006.
12. Górski M., Knoppik-Wróbel A., Kozłowski M.: Active monitoring with use of smart structures based on high-strength fiber composites as a method of structural elements optimization. *Proceedings of the 11th International Conference on New Trends in Statics and Dynamics of Buildings*, Slovakia, 2013.
13. Spitzmiller M., Mahendra S., Damoiseaux R.: Safety issues relating to nanomaterials for construction applications. *Nanotechnology in Eco-Efficient Construction: Materials, Processes and Applications*, Los Angeles, 2013.
14. Lebental B., Norman E., Gorintin L., Ghis A.: *Nanosensors for Structural Monitoring in Civil Engineering: New Insight on Promising Carbon Nanotubes Devices*, Spain April 2011.
15. Ma B., Li H., Mei J., Li X., Chen F.: Effects of nano-TiO₂ on the toughness and durability of cement-based material. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2015.

Wykorzystanie Nanomateriałów w Betonie

Słowa kluczowe: beton, nanomateriał, rurki nanowęglowe, nano SiO₂, nano TiO₂

Streszczenie: W artykule omówiono możliwość stosowania nanomateriałów jako dodatku do betonu. Nano krzemionka, nano tlenek tytanu oraz nano rurki węglowe były przedmiotem opracowania. Przedstawione zostały cechy, które osiąga dojrzwały beton po dodaniu odpowiednich nanomateriałów. Omówiono strukturę betonu, zdolność do wykrywania uszkodzeń (Structural Health Monitoring) oraz możliwość oczyszczania powietrza dzięki procesowi fotokatalizy.

The Use of Nanomaterials in Concrete

Keywords: concrete, nanomaterial, carbon nanotubes, nano SiO₂, nano TiO₂

Abstract: This article presents possibility of using nanomaterials as an addition to concrete. Nano silica, nano titanium dioxide and carbon nanotubes were discussed. New features hardened concrete can gain after adding appropriate nanomaterial were presented. This work shows structure of concrete matrix, its ability to detect cracks (Structural Health Monitoring) and possibility to remove pollution from air (self-cleaning properties).

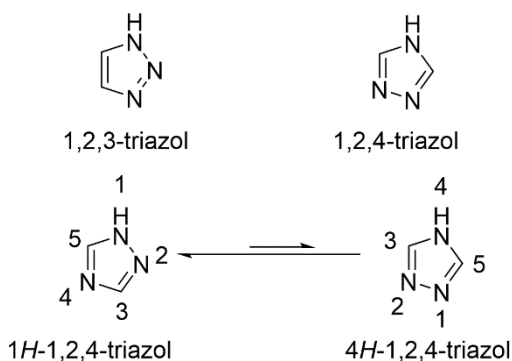
Anna Kędzia¹, Agnieszka Kudelko²

Potencjał aplikacyjny pochodnych 1,2,4-triazolu

1. Wprowadzenie

Układy heterocykliczne bogate w azot od lat cieszą się niegasnącym zainteresowaniem naukowców. Szczególnie wyróżniającą się grupą związków z tej rodziny są pochodne triazolu, czyli pięciocząłowego pierścienia, który zawiera trzy atomy azotu. Jego aromatyczny charakter umożliwia konstruowanie rozbudowanych sprzężonych układów π -elektronowych, czego konsekwencją są znakomite właściwości luminescencyjne [1]. Ponadto, dzięki obecności aż trzech atomów azotu, pochodne tego typu wykazują powinowactwo do celów biologicznych, co przekłada się na ich zastosowanie w projektowaniu nowych leków [2]. Ich aktywność biologiczna ma również ogromne znaczenie w kontekście poszukiwania skutecznych środków ochrony roślin [3].

Istnieją dwie izomeryczne struktury triazolu: 1,2,3-triazol oraz 1,2,4-triazol, ale to ta ostatnia jest fundamentem wielu cząsteczek o dużym potencjale aplikacyjnym, między innymi we wspomnianej już optoelektronice, medycynie czy też w rolnictwie [4]. Omawiany pierścień ulega również tautomerii, podczas której dochodzi do przeniesienia wodoru pomiędzy atomami azotu, czego konsekwencją są struktury określane jako 1*H*-1,2,4-triazol oraz 4*H*-1,2,4-triazol. Wśród nich w znacznej przewadze występuje jednak struktura 1*H*-1,2,4-triazolu (Schemat 1) [5].

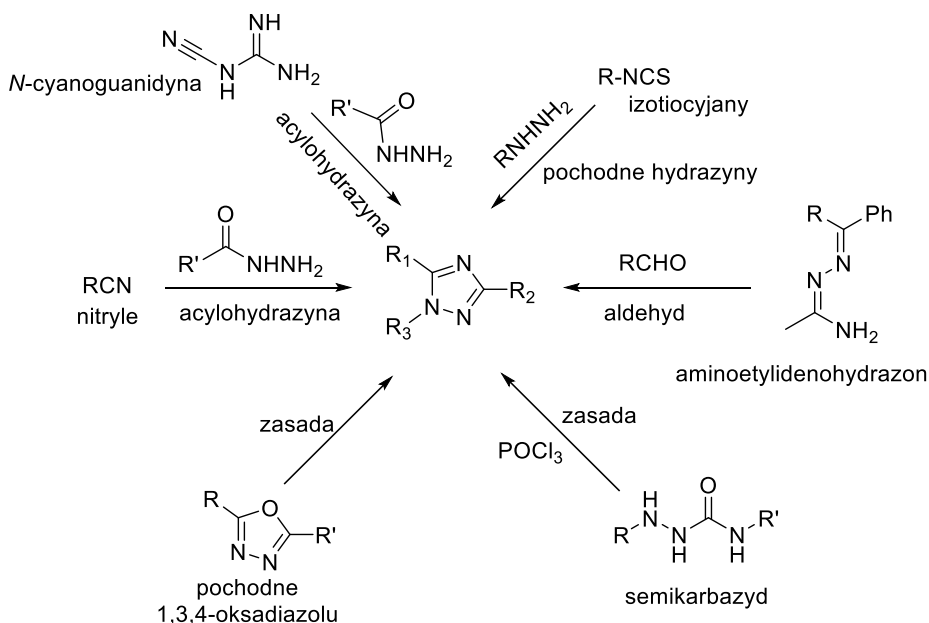


Schemat 1. Struktura pierścienia triazolowego [Opracowanie własne na podstawie [5]]

¹Anna.Kedzia@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://www.techorg.polsl.pl/>

²Agnieszka.Kudelko@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://www.techorg.polsl.pl/>

Z uwagi na tak duże znaczenie pochodnych 1,2,4-triazolu w literaturze znaleźć można szeroką gamę metod ich syntezy. Większość z nich opiera się na utworzeniu pierścienia z acyklicznych pochodnych. Wśród najpopularniejszych substratów znajdują się acylohydrazydy, *N*-cyjanoguanidyna, izotiocyjany, pochodne hydrazyny, aminoetylidenohydrazony, aldehydy czy semikarbazydy. Innym podejściem syntetycznym jest transformacja układów cyklicznych do pożądanego pierścienia. Przykładem może być wykorzystanie 1,3,4-oksadiazolu w środowisku zasadowym (Schemat 2) [5].



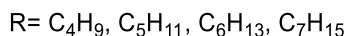
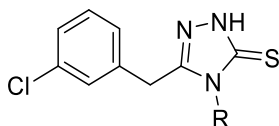
Schemat 2. Metody syntezy pochodnych 1,2,4-triazolu [Opracowanie własne na podstawie[5]]

Niezwykłe właściwości oraz różnorodność potencjalnych zastosowań sprawiają, że pochodne 1,2,4-triazolu stały się głównym obiektem badawczym wielu publikacji naukowych. Dlatego też niniejsza praca ma na celu zaprezentowanie najnowszych doniesień literaturowych na temat tych związków.

2. Znaczenie pochodnych 1,2,4-triazolu w medycynie

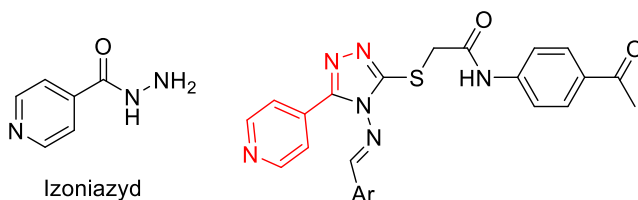
Do najważniejszych właściwości układów z tej grupy można zaliczyć aktywność biologiczną. Obecnie na rynku znaleźć można wiele leków zawierających w swej strukturze pierścień 1,2,4-triazolowy. Są to substancje o działaniu przeciwwirusowym (*Rybawiryna*), przeciwmigrenowym (*Rizatriptan*), przeciwgrzybicznym (*Flukonazol*) czy psychotropowym (*Alprazolam*) [3]. Liczne opracowania donoszą, że wykazują one również właściwości przeciwgruźlicze, antybakteryjne, przeciwzapalne, przeciwutleniające, przeciwdrgawkowe, przeciwbólowe, a nawet antynowotworowe [2].

Do szczególnie interesujących struktur tego typu należą 4-alkilo-5-podstawione-1,2,4-triazolo-3-tiony (Schemat 3). Z badań przeprowadzonych przez zespół polskich i amerykańskich naukowców wynika, że układy te wykazują bardzo dobre działanie przeciwdrgawkowe, a ponadto są nietoksyczne dla komórek wątroby w obszarze stężeń niezbędnych do wywołania efektu terapeutycznego. Dodatkowo umożliwiają wysoką absorpcję z przewodu żołądkowo-jelitowego, dzięki czemu są wyjątkowo obiecującymi kandydatami w kontekście nowych skutecznych leków przeciwpadaczkowych. Jest to szczególnie cenne z uwagi na fakt, że obecnie stosowane substancje wykazują brak skuteczności u prawie 30% pacjentów [6].



Schemat 3. Struktura pochodnych 1,2,4-triazolu wykazujących aktywność przeciwdrgawkową [Opracowanie własne na podstawie [6]]

Niezwykle istotnym zagadnieniem związanym z poszukiwaniem struktur aktywnych biologicznie jest również działanie przeciwbakteryjne. W ostatnich latach jednym z głównych zagrożeń dla zdrowia jest postępująca oporność bakterii na stosowane środki. Tymczasem zakażenia drobnoustrojami to jedna z głównych przyczyn zgonów na świecie. Wspomniana oporność jest konsekwencją częstego stosowania leków i jest mało prawdopodobne, aby jej leczenie było możliwe. Dlatego konieczne jest poszukiwanie coraz to nowych struktur wykazujących działanie przeciwbakteryjne. Z badań wynika, że również w tym przypadku znakomicie sprawdzają się pochodne 1,2,4-triazolu. Połączenie omawianego pierścienia z pirydyną stanowi analogię stosowanego obecnie leku na gruźlicę-*Izoniazyd*. Dzieje się tak dlatego, że atomy azotu grupy hydrazydowej *Izoniazidu* są komplementarne do atomów azotu w pozycjach 1 i 2 pierścienia triazolowego (Schemat 4).



Izoniazyd



Schemat 4. Struktura *Izoniazidu* oraz analogicznych pochodnych 1,2,4-triazolu [Opracowanie własne na podstawie [7]]

Hipoteza postawiona przez naukowców z zespołu Jalihałego rzeczywiście się potwierdza. Badania dowodzą, że tego typu pochodne wykazują znakomitą aktywność zarówno wobec bakterii Gram-dodatnich, jak i Gram-ujemnych. Wśród nich najlepsze rezultaty udało się uzyskać w przypadku struktur zawierających chlor oraz grupę hydroksylową. Znajdujący się w pozycji *para* chlor zwiększa lipofilowość cząsteczki. Z kolei grupa hydroksylowa przyłączona w pozycji *meta* umożliwia utworzenie dodatkowego wiązania wodorowego z białkami ściany komórkowej bakterii, które zawierają wolną grupę tiolową. Ponadto wiele pochodnych z tej grupy wykazuje działanie przeciwpalne oraz przeciwwgrzybiczne [7].

Interesującą strategią w projektowaniu nowych leków jest również synteza inhibitorów odpowiednich enzymów. Ma to ogromne znaczenie między innymi w przypadku antybiotyków β -laktamowych. Niestety wiele bakterii chorobotwórczych rozwinęło odporność na tego typu substancje za pomocą takich mechanizmów jak zmniejszona przepuszczalność błony komórkowej czy też degradacja substancji czynnej za pośrednictwem β -laktamaz. Z punktu widzenia syntezy leków opartych na pierścieniu 1,2,4-triazolowym, szczególnie istotna jest druga z wymienionych strategii, w której kluczową rolę odgrywają β -laktamazy klasy B, czyli enzymy metalozależne. Są to enzymy, które dezaktywują antybiotyki β -laktamowe w wyniku hydrolizy kluczowego czterocłonowego pierścienia laktamowego. W tym celu wykorzystywany jest cynk, który jest związany z grupą hydroksylową i pełni rolę nukleofila. Za sprawą działania omawianych enzymów dochodzi do promowania hydrolizy szerokiego zakresu antybiotyków, w tym penicylin, cefalosporyn czy karbapenemów, czego wynikiem jest oporność na stosowane leki. Dlatego też niezwykle istotne jest opracowanie skutecznych inhibitorów β -laktamazmetalozależnych. Z badań wynika, że ogromny potencjał do takiego zastosowania mają pochodne 1,2,4-triazolu, które prowadzą do inhibicji kompetycyjnej, czyli konkurują o miejsce aktywne z substratem, jakim w tym przypadku są antybiotyki β -laktamowe [8].

Inhibicja niektórych enzymów jest również rozpatrywana jako skuteczne podejście do leczenia choroby Alzheimera. Jedną z najważniejszych teorii dotyczących rozwoju tego patologicznego stanu jest hipoteza cholinergiczna. Opiera się ona na fakcie, że w mózgach pacjentów obserwuje się obniżony poziom acetylocholiny oraz butyrylocholiny. Dzieje się tak za sprawą hydrolizy wspomnianych neuroprzekaźników pod wpływem odpowiednich enzymów z grupy cholinoesteraz, odpowiednio acetylocholinoesterazy oraz butyrylocholinoesterazy. Zastosowanie ich inhibitorów przynosi pozytywne, ale wciąż niewystarczające rezultaty, dlatego konieczne jest poszukiwanie struktur o jeszcze lepszych właściwościach. Z uwagi na liczne doniesienia na temat aktywności biologicznej, pochodne 1,2,4-triazolu są oczywistym wyborem dla tego typu badań. Ten heterocykliczny pierścień stanowi podstawę bardziej rozbudowanych układów, którym zapewnia znakomite powinowactwo do różnorodnych celów biologicznych. Z badań wynika, że pochodne 1,2,4-triazolu

cechują się bardzo wysoką zdolnością do inhibicji cholinesteraz, dzięki czemu mają ogromny potencjał w leczeniu choroby Alzheimera [9].

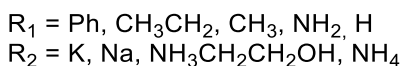
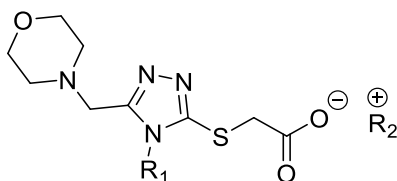
3. Zastosowanie pochodnych 1,2,4-triazolu w rolnictwie

Omawiana w poprzednim rozdziale aktywność biologiczna ma również ogromne znaczenie w rolnictwie. Jak powszechnie wiadomo istotną rolę w tej dziedzinie pełnią środki ochrony roślin, które mają za zadanie ochronę przed różnorodnymi szkodliwymi czynnikami czy regulację wzrostu. Obecnie na rynku znaleźć można wiele tego typu substancji opartych na pochodnych 1,2,4-triazolu. Przykładem może być *Triadimefon*, *Triadimenol*, *Difekonazol* czy *Flusilazol* [3].

Szczególną popularnością cieszą się fungicydy, czyli substancje o działaniu grzybobójczym. Wśród nich najczęściej stosowane w praktyce substancje to inhibitory demetylacji, do których należą między innymi pochodne 1,2,4-triazolu. Jednak ich długotrwałe użycie prowadzi do zmniejszenia wrażliwości grzybów na działanie tych substancji. Dlatego też konieczne jest poszukiwanie nowych struktur o podobnym działaniu. Z badań wynika, że ich stosowanie może wpływać również na biomasę drobnoustrojów niebędących przedmiotem zwalczania. Prowadzi to do zmiany ich aktywności, a także różnorodności strukturalnej, funkcjonalnej czy genetycznej. Wpływają zatem pośrednio również na jakość gleby i cały ekosystem. Zatem w projektowaniu środków ochrony roślin należy zwrócić szczególną uwagę na biodegradację stosowanych substancji [10]. Okazuje się, że takie kryteria spełnia między innymi 1*H*-1,2,4-triazol, który wykazuje szerokie spektrum aktywności biologicznej i jest szeroko stosowany w produkcji fungicydów, ale także herbicydów, środków owadobójczych i regulatorów wzrostu roślin. Tak powszechne stosowanie prowadzi niestety do jego kumulowania się w środowisku, co w połączeniu z toksycznym i rakotwórczym działaniem stanowiło ogromny problem. Dodatkową wadą jest wysoka trwałość w układzie gleba-woda i niska lotność. W związku z tym priorytetem było opracowanie wydajnej metody usuwania tego związku ze środowiska. Z najnowszych doniesień literaturowych wynika, że jest to możliwe w wyniku biodegradacji pod wpływem bakterii szczepu *Shinella*. Podczas badań wykazano, że proces ten zachodzi z dużą szybkością i prowadzi do rozpadu pierścienia triazolowego na mocznik, semikarbazyd oraz dwutlenek węgla. Ponadto, bardzo korzystny wpływ na szybkość biodegradacji ma niewielki dodatek glukozy, sacharozy oraz ekstraktu drożdżowego. Zastosowanie bakterii szczepu *Shinella* ma zatem ogromny potencjał i powinno rozwiązać problem kumulacji 1*H*-1,2,4-triazolu w środowisku [11].

Bardzo ważnym zagadnieniem z punktu widzenia rolnictwa są także środki stymulujące wzrost roślin. Współczesny przemysł rolny wymaga nowych skutecznych substancji o takim właśnie działaniu, szczególnie w przypadku zbóż. Docelowe związki powinny w małych stężeniach wpływać na szybkość kiełkowania czy długość łodyg, czyli szeroko pojęty rozwój roślin. W tej roli znakomicie sprawdzają się sole kwasu 1,2,4-triazolo-5-ilotiooctowego. Nie wykazują one wysokiej toksyczności i nie gromadzą się w organizmie ludzkim

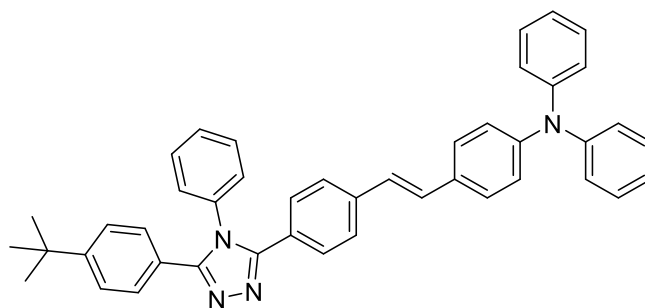
czy też zwierzęcym. Szereg tego typu pochodnych wzbogaconych o jednostkę morfolinometylenową przebadano pod kątem wpływu na wzrost roślin oraz ewentualną toksyczność, czego wynikiem były bardzo pozytywne rezultaty. Wśród testowanych pochodnych zdecydowanie lepiej wypadły te z kationem nieorganicznym (Schemat 5) [12].



Schemat 5. Sole kwasu 1,2,4-triazolo-5-ilotiooctowego [Opracowanie własne na podstawie [12]]

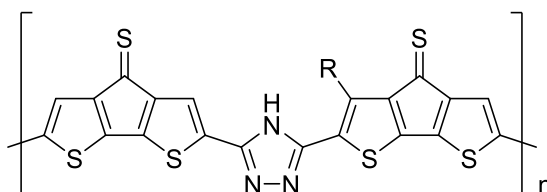
4. Wykorzystanie pochodnych 1,2,4-triazolu w optoelektronice

Kolejną ważną dziedziną ukierunkowaną na szybki rozwój jest optoelektronika. Urządzenia elektroniczne i optoelektroniczne z półprzewodnikami organicznymi w roli materiałów aktywnych spotykają się z ogromnym zainteresowaniem zarówno w badaniach akademickich, jak i w przemyśle elektronicznym. Należą do nich organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED), organiczne tranzystory polowe (OFET) czy organiczne ogniwa fotowoltaiczne (OPV). Ich fenomen opiera się na połączeniu właściwości mechanicznych tworzyw sztucznych oraz optoelektronicznych właściwości różnorodnych półprzewodników. Dzięki temu możliwa jest produkcja urządzeń elektronicznych o dużych powierzchniach i jednocześnie przy minimalnych kosztach. Jednym z istotnych z punktu widzenia elektroluminescencji zagadnień jest zrównoważona gęstość ładunków w obrębie warstw organicznych półprzewodników. Doskonałą metodą umożliwiającą poprawę tego parametru jest synteza układów o dwubiegunowych właściwościach transportowych. Przykładem tego typu konstrukcji może być połączenie trifenyloaminy, która jest dobrze znanym materiałem transportującym dziury, a także odpowiedniej pochodnej 1,2,4-triazolu, która wyróżnia się dobrymi parametrami w zakresie transportu elektronów (Schemat 6). Zaproponowany przez zespół Maindrona fragment triazolowy wykazuje również duży potencjał jonizacyjny oraz fluorescencję w obszarze 386 nm, dlatego jest chętnie stosowany jako materiał blokujący dziury [1].



Schemat 6. Pochodna 1,2,4-triazolu o charakterze materiału bipolarnego
[Opracowanie własne na podstawie [1]]

Wspomniana zdolność do transportu elektronów jest bezpośrednią konsekwencją budowy jednostki triazolowej. Obecne w niej trzy atomy azotu wytwarzają deficyt elektronowy w obrębie pierścienia, nadając mu charakter akceptora. Połączenie pochodnej 1,2,4-triazolu z jednostką bogatą w elektrony (donorem), taką jak bogaty w siarkę zmostkowany bitiofen, prowadzi do znacznego obniżenia różnicy energetycznej pomiędzy poziomami HOMO i LUMO (Schemat 7) [13]. W konsekwencji oligomery zawierające pierścień 1,2,4-triazolowy są najczęściej stosowane w produkcji niebieskich diod OLED. Ponadto wykorzystanie układów dwubiegunowych prowadzi do znacznej poprawy wydajności omawianych diod oraz uproszczenia struktury całego urządzenia [14].

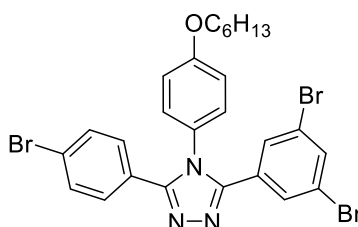


$R = H, CF_3, Cl, CN, F, NO_2, COOH, CH_3, NHCH_3, NH_2, OH, OCH_3, C(CH_3)_3$

Schemat 7. Budowa układu złożonego z 1,2,4-triazolu oraz zmostkowanego bitiofenu
[Opracowanie własne na podstawie [13]]

Związki, które są potencjalnymi kandydatami do zastosowań w optoelektronice, powinny się również charakteryzować dobrymi zdolnościami filmotwórczymi oraz dużą termostabilnością. Często pojawiającym się problemem wśród prostych materiałów emitujących niebieskie światło jest niepożądana zielona emisja, która pojawia się między innymi podczas pracy urządzenia. Jest to wynik niskoenergetycznego pasma emisji przypisywanego interakcji między łańcuchami w stanie stałym. Bardzo obiecującą możliwością zminimalizowania tego zjawiska jest wprowadzenie rozgałęzionych łańcuchów bocznych lub dużych objętościowo podstawników. W utworzonych w ten sposób

hiperrozgałęzionych polimerach dochodzi do ograniczenia interakcji międzycząsteczkowych, dzięki czemu zmniejsza się możliwość agregacji. Jednym z możliwych do wykorzystania monomerów rozgałęziających jest pochodna 1,2,4-triazolu przedstawiona na Schemacie 8. Posiada ona aż trzy asymetryczne miejsca rozgałęzienia i zapewnia poprawę stabilności emisji światła w podwyższonych temperaturach. Z badań wynika, że wraz ze wzrostem zawartości triazolu rośnie również czystość niebieskiej emisji [15].

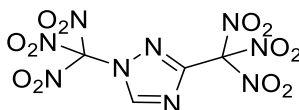


Schemat 8. Monomer rozgałęziający oparty na pierścieniu 1,2,4-triazolu [opracowanie własne na podstawie [15]]

5. Inne potencjalne zastosowania pochodnych 1,2,4-triazolu

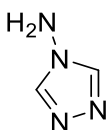
Główne kierunki badań dotyczące pochodnych 1,2,4-triazolu to omówione w poprzednich punktach medycyna, rolnictwo i optoelektronika. Nie znaczy to jednak, że są to jedyne obszary, w których możliwe jest wykorzystanie tych niezwykle układów. Pierścień triazolowy to również obiekt zainteresowania naukowców pracujących nad nowymi cieczami jonowymi. Jest to związane z ich bardzo zbliżoną budową do kationów imidazoliowych, które są szeroko stosowane, między innymi w roli „zielonych rozpuszczalników” celulozy. Ich zastosowanie przede wszystkim zmniejsza ilość ścieków powstających w wyniku przetwarzania wspomnianego polimeru. Triazolowe ciecze jonowe są ponadto potencjalnymi kandydatami do zastosowań jako przewodniki jonowe, materiały wybuchowe czy elektrolity polimerowe [16].

Innym ciekawym obszarem badań są stałe paliwa rakietowe. Najczęściej wykorzystywanym związkiem w tej dziedzinie jest nadchloran amonu, który jest silnym utleniaczem. Posiada on jednak szereg wad, takich jak niestabilność, wysoka ujemna entalpia tworzenia, powoduje problemy zdrowotne i zanieczyszczenie środowiska wywołane przez produkty jego spalania. Dlatego też naukowcy poszukują innych obiecujących wysokoenergetycznych utleniaczy. Na ich tle wyróżniają się związki oparte na pierścieniach heterocyklicznych. Jedna ze szczególnie obiecujących struktur została przedstawiona na Schemacie 9 [17].



Schemat 9. Wysokoenergetyczna pochodna 1,2,4-triazolu [opracowanie własne na podstawie [17]]

Omawiane pochodne są również chętnie wykorzystywane w chemii koordynacyjnej. Na szczególną uwagę w tej dziedzinie zasługuje 4-amino-4*H*-1,2,4-triazol (Schemat 10). Za sprawą wysokiej zawartości azotu, związek ten tworzy szeroki zakres różnorodnych strukturalnie kompleksów. Możliwa jest koordynacja poprzez jeden, dwa lub nawet trzy atomy azotu. Tak skonstruowane układy umożliwiają między innymi odwracalne przełączanie pomiędzy diamagnetyzmem a paramagnetyzmem czy tworzenie czujników wilgoci [18].



Schemat 10. Struktura 4-amino-4*H*-1,2,4-triazolu [opracowanie własne na podstawie [18]]

6. Podsumowanie

Pochodne 1,2,4-triazolu dzięki unikalnej budowie wykazują szereg niezwykle interesujących właściwości, co prowadzi do licznych potencjalnych zastosowań. Wiele tego typu układów znalazło już praktyczne wykorzystanie w medycynie czy rolnictwie, co ma to związek z ich wysoką aktywnością biologiczną. Wykazują między innymi działanie przeciwwirusowe, przeciwmigrenowe, przeciwgrzybiczne czy psychotropowe. W rolnictwie mają natomiast za zadanie stymulację wzrostu roślin oraz ich ochronę przed szkodliwymi czynnikami. Ponadto, za sprawą doskonałej zdolności do transportowania elektronów i blokowania dziur, często są elementem rozbudowanych materiałów bipolarnych, które są chętnie wykorzystywane w optoelektronice. W ostatnich latach pojawiają się również doniesienia na temat możliwości ich zastosowania w stałych paliwach raketowych czy w roli cieczy jonowych. Atomy azotu obecne w pierścieniu stwarzają również ogromne możliwości z punktu widzenia chemii koordynacyjnej. Dodatkową zaletą jest stosunkowo duża ilość różnorodnych metod syntezy tego typu związków. Wszystkie przytoczone przykłady ukazują ogromne znaczenie pochodnych 1,2,4-triazolu i niegasnące zainteresowanie naukowców przedstawioną tematyką.

Literatura

1. Maindron T., Wang Y., Dodelet J.P., Miyatake K., Hlil A.R., Hay A.S., et al.: Highly electroluminescent devices made with a conveniently synthesized triazole-triphenylamine derivative, *Thin Solid Films*, 2004, 466(1–2): 209–16
2. Gaber M.: benzaldehyde acetato, chloro and nitrato Cu (II) complexes : Synthesis, structural characterization, DNA binding and anticancer and antimicrobial activity, 2019, (October 2018): 1–14
3. R. O. Shcherbyna, D. M. Danilchenko, N. O. Khromykh Y.V.L.: The study of 2-((3-R-4-R1 -4*H*-1,2,4-triazole-5-yl)thio) acetic acid salts as growth stimulators of winter wheat sprouts, *VİSNIK FARMACIİ*, 2017, 8844(89): 61–5
4. Nas A., Demirbaş Ü., Gümrükçüoğlu N.: Synthesized by Microwave method and structure elucidation by spectroscopic, 2019 : 229–38

5. Curtis N.J.: 1,2,4-Triazoles, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, 2009, 5: 159–209
6. Kapro B., Jarogniew J.Ł., Anita P., Siwek A., Karcz T., Grybo A.: Development of the 1, 2, 4-triazole-based anticonvulsant drug candidates acting on the voltage-gated sodium channels . Insights from in-vivo , in-vitro , and in-silico studies, 2019, 129: 42–57
7. Jalihal P.C., Kashaw V.: Synthesis , antimicrobial and anti-inflammatory activity of some bioactive 1, 2, 4-triazoles analogues, 2018, 8(3): 94–104
8. Hussein W.M., Vella P., Ul N., Ollis D.L., Schenk G., Mcgeary R.P.: Metallo- b - lactamase inhibitors, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2012, 22(1): 380–6
9. Özil M., Türker H., Şentürk M.: Bioorganic Chemistry derivatives and investigation of carbonic anhydrase and cholinesterase (AChE , BuChE) inhibitory properties, *Bioorganic Chemistry*, 2019, 86: 705–13
10. Sułowicz S., Cychoń M., Piotrowska-Seget Z.: Non-target impact of fungicide tetraconazole on microbial communities in soils with different agricultural management, *Ecotoxicology*, 2016, 25(6): 1047–60
11. Wu H., Shen J., Wu R., Sun X., Li J., Han W., et al.: Biodegradation mechanism of 1H-1,2,4-Triazole by a newly isolated strain *Shinella* sp. NJUST26, *Scientific Reports*, 2016, 6: 1–10
12. Shcherbyna R.O., Panasenko O.I., Knysh Y.H., Khromykh N.A., Lykholat Y. V.: Studying the influence of 2-((4-R-3- (morfolinometylen)-4H-1,2,4-triazole-5-yl) thio)acetic acid salts on growth and progress of corn sprouts, *Ukraïns'kij biofarmacevtichnij žurnal*, 2017, 0(1(48)): 26–9
13. Dutta R., Kalita D.J.: Charge injection and hopping transport in bridged-dithiophene-triazole-bridged-dithiophene (DT-Tr-DT) conducting oligomers: A DFT approach, *Computational and Theoretical Chemistry*, 2018, 1132: 42–9
14. Tang Y., Zhuang J., Xie L., Chen X., Zhang D., Hao J., et al.: Thermally Cross-Linkable Host Materials for Solution-Processed OLEDs: Synthesis, Characterization, and Optoelectronic Properties, *European Journal of Organic Chemistry*, 2016, 22: 3737–47
15. Tsai L. R.: Hyperbranched Luminescent Polyfluorenes Containing Aromatic Triazole Branching Units, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 45: 4465–76
16. Brehm M., Pulst M., Kressler J.: Triazolium-Based Ionic Liquids – A Novel Class of Cellulose Solvents, *The Journal of Physical Chemistry*, 2019: 1–28
17. Shreeve J.M.: Construction of Polynitro Compounds as High-Performance Oxidizers via a Two-Step Nitration of Various Functional Groups, *Organic Letters*, 2018, 1-5
18. Brunner P., Wörle M., Weymuth I., Caseri W.: Coordination Compounds of Palladium (II) and 4-Amino-1, 2, 4- triazole, *Journal of Inorganic and General Chemistry*, 2019, 645: 490–7

Potencjał aplikacyjny pochodnych 1,2,4-triazolu

Słowa kluczowe: 1,2,4-Triazol, optoelektronika, medycyna, rolnictwo

Streszczenie: 1,2,4-Triazol to pięcioczłonowy układ heterocykliczny zawierający trzy atomy azotu. Jego pochodne są częścią wielu dostępnych na rynku leków czy środków ochrony roślin. Wynika to z wysokiego powinowactwa do celów biologicznych, a co za tym idzie szerokiej gamy właściwości, takich jak działanie: przeciwcukrzycowe, przeciwwirusowe, antybakteryjne, przeciwzapalne, przeciwciepłotne, przeciwutleniające, przeciwdrgawkowe, przeciwbólowe, a nawet antynowotworowe. Ponadto pochodne 1,2,4-triazolu są ważną częścią rozbudowanych materiałów bipolarnych, w których pełnią funkcję akceptora. Mają zatem ogromny potencjał również do zastosowań w optoelektronice. Duża zawartość azotu jest również przyczyną ogromnego zainteresowania tymi związkami w dziedzinie chemii koordynacyjnej, a w ostatnich latach pojawiają się także doniesienia na temat możliwości wykorzystania omawianych układów w roli cieczy jonowych czy stałych paliw rakietowych.

Application potential of 1,2,4-triazole derivatives

Keywords: 1,2,4-Triazole, optoelectronics, medicine, agriculture

Abstract: 1,2,4-Triazole is a five membered heterocyclic arrangement containing three nitrogen atoms. Its derivatives are part of many medicines and plant protection products available on the market. This is due to the high affinity for biological purposes, and thus a wide range of properties, such as: antituberculosis, antiviral, antibacterial, anti-inflammatory, antifungal, antioxidant, anticonvulsant, analgesic, and even anti-cancer activity. In addition, 1,2,4-triazole derivatives are an important part of the extensive bipolar materials where they act as an acceptor. Therefore, they have great potential also for application in optoelectronics. High nitrogen content is a cause of great interest in these compounds in the field of coordination chemistry, and in recent years there have also been reports on the possibility of using the discussed systems as ionic liquids or solid rocket fuels.

Kamil Kołtało¹

Wpływ wypełniaczy mineralnych na właściwości polipropylenu

1. Wprowadzenie

Produkcja polipropylenu ma swoje początki się w drugiej połowie XX wieku[1-2]. Od tego czasu nastąpił gwałtowny wzrost produkcji i zużycia tego tworzywa. Współcześnie polipropylen jest jednym z najpopularniejszych tworzyw a jego produkcja jest jedną z największych, co daje mu trzecie miejsce na świecie zaraz za polietylenem i polichlorkiem winylu [3]. Przez to jest jednym z najbardziej znaczących tworzyw sztucznych, co wiąże się z potrzebą jego wykorzystania w wielu obszarach przemysłu. Aby sprostać tym wymaganiom wykorzystuje się modelowanie różnymi wypełniaczami, które w określonych zakresach pozwalają zmienić właściwości fizykochemiczne, termiczne, elektryczne czy przetwórcze. Coraz większym zainteresowaniem cieszą się przede wszystkim wypełniacze mineralne bazujące głównie na węglenie wapnia i talku. Kluczowym czynnikiem wykorzystania ich w procesie przetwórstwa jest obniżenie kosztów produkcji, a ponadto poprawiają także efektywność przeróbki plastycznej tworzywa. Cele te są możliwe do osiągnięcia ze względu na zmniejszenie czasu potrzebnego na czyszczenie maszyny oraz zmniejszenie czasu cyklu spowodowane szybszym chłodzeniem.

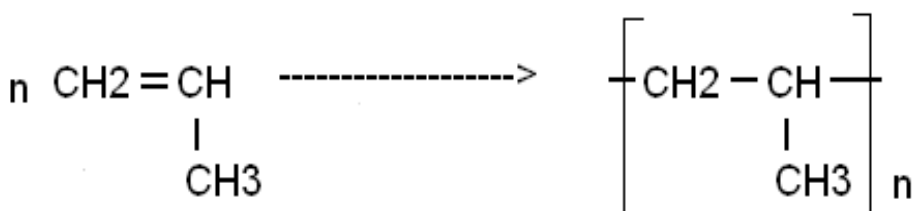
W artykule przedstawiono charakterystykę polipropylenu i wypełniaczy mineralnych oraz wykonano badania właściwości reologicznych (badanie wskaźnika szybkości płynięcia) oraz mechanicznych (badanie wytrzymałości na rozciąganie oraz twardości).

2. Charakterystyka polipropylenu

2.1. Otrzymywanie polipropylenu

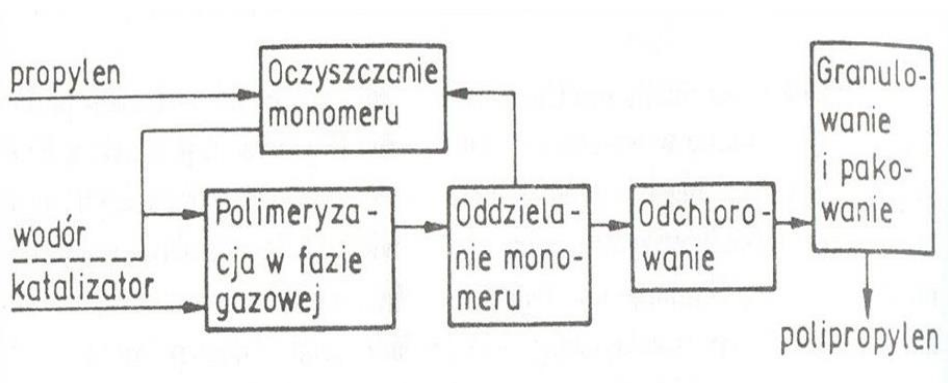
Procesem polimeryzacji zajmowano się już od 1950 roku, jednakże nie było możliwe otrzymanie odpowiedniego produktu według mechanizmu kationowego, anionowego czy rodnikowego. Zmieniło się to przez zastosowanie katalizatorów Zieglera-Natty, co dawało najlepsze rezultaty poprzez otrzymanie wielocząsteczkowego polimeru o odpowiedniej budowie i optymalnych właściwościach użytkowych. Polipropylen jest otrzymywany w wyniku polimeryzacji propylenu zgodnie ze schematem (rys.1):

¹Kamil.Koltało@polsl.pl, Katedra Inżynierii Produkcji, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Politechnika Śląska



Rysunek 1. Polimeryzacja polipropylenu [1]

Polimeryzacja propylenu w fazie gazowej jest procesem o wiele korzystniejszym i efektywnym niż w przypadku polimeryzacji w fazie ciekłej. Dzieje się tak poprzez zastosowanie katalizatorów III i IV generacji osadzonych na nośnikach magnezowych, co spowodowało zmniejszenie etapów technologicznych czy zanieczyszczenie produktu. Proces polimeryzacji jest możliwy do realizacji na 3 rodzajach reaktorów: pionowym lub poziomym z mieszadłem mechanicznym oraz ze złożem fluidalnym. Proces przebiega pod ciśnieniem w zakresie około 3 MPa. Poprzez zastosowanie reaktora z mieszadłem mechanicznym możliwe jest równomierne rozprowadzenie katalizatora w mieszaninie reakcyjnej, ponadto temperaturę polimeryzacji optymalizuje się szybkością wprowadzanego monomeru powracającego ponownie do procesu [1]. Na rysunku 2 przedstawiono schemat przepływowy produkcji polipropylenu w procesie polimeryzacji w fazie gazowej.

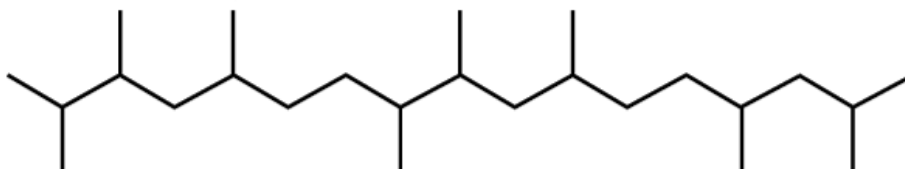


Rysunek 2. Schemat przepływowy produkcji polipropylenu w procesie polimeryzacji w fazie gazowej [1]

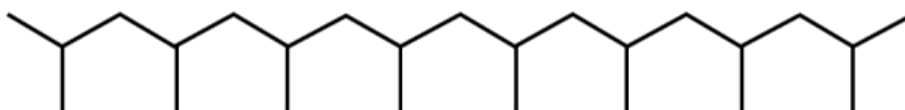
W zależności od typu katalizatora i polimeryzacji można otrzymać różne odmiany polipropylenu, które różnią się od siebie lokalizacją grup metylowych względem płaszczyzny łańcucha węglowego [2]. Można wyodrębnić trzy rodzaje uporządkowania przestrzennego łańcucha polipropylen (rys. 3.):

- struktura izotaktyczna – wszystkie grupy metylowe znajdują się po tej samej stronie łańcucha głównego,
- struktura syndiotaktyczna – grupy metylowe znajdują się w sposób regularny przemienne po obu stronach łańcucha,
- struktura ataktyczna – grupy metylowe w łańcuchu są rozmieszczone w sposób przypadkowy.

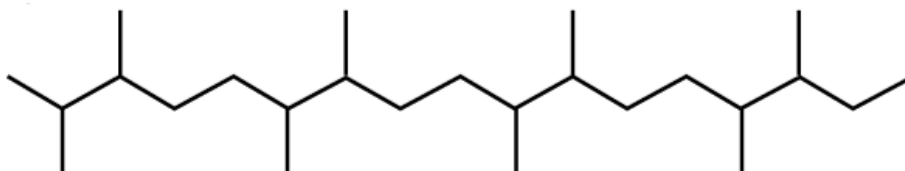
a)



b)



c)



Rysunek 3. Typy uporządkowania przestrzennego łańcuchów polipropylenu: a) struktura ataktyczna, b) struktura izotaktyczna, c) struktura syndiotaktyczna [4]

2.2. Przetwórstwo polipropylenu

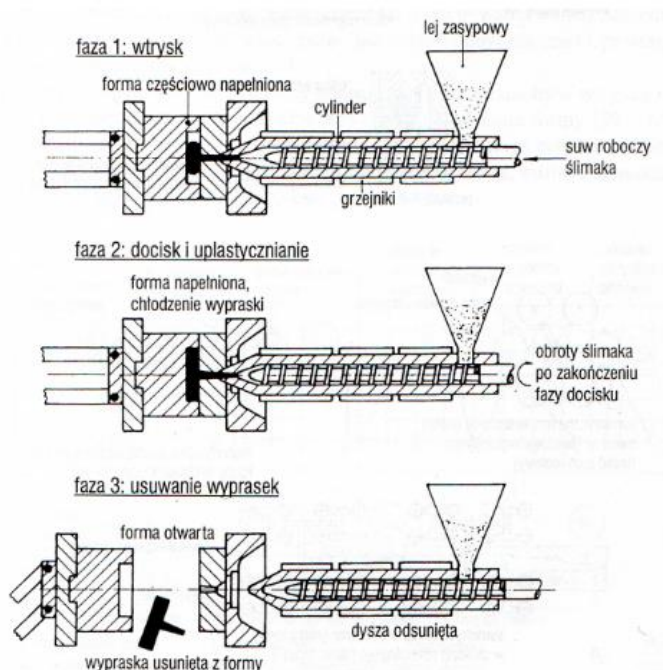
Jest wiele znanych metod przetwórstwa polipropylenu. Do najważniejszych z nich należą: wtryskiwanie, wytłaczanie, formowanie i prasowanie próżniowe oraz wytłaczanie z rozdmuchem [1]. W tabeli 1 zaprezentowano metody i warunki przetwórstwa polipropylenu.

Tabela 3. Metody i warunki przetwórstwa polipropylenu [1]

Metoda przetwórstwa	Temperatura przetwórstwa	Temperatura formy	Ciśnienie
Wtryskiwanie	250-270	40-100	>100
Wytłaczanie folii	265	265	20-30
Formowanie z rodmuchiowaniem	235	235	15-20
Prasowanie tłoczne	250	-	2-5
Termoformowanie	160-165	40	-

Źródło: [1]

Najpopularniejszą metodą przetwórstwa polipropylenu jest wtryskiwanie. Jest to proces polegający na cyklicznym doprowadzaniu materiału, najczęściej w postaci granulatu do ogrzewanego cylindra, gdzie uplastycznia się, a następnie jest wtryskiwany przez dyszę i tuleję wlewka do gniazda formy. Tworzywo zostało w niej, potem z kolei jest z niej usuwane w postaci gotowej wypraski. Fazy procesu wtryskiwania zaprezentowano na rysunku 4.



Rysunek 4. Fazy procesu wtryskiwania [4]

Czas cyklu procesu wtryskiwania zależy przede wszystkim od sprawności układu uplastyczniającego, konstrukcji i wymiarów wypraski oraz rodzaju tworzywa. Najważniejszymi parametrami wtryskiwania są:

- ciśnienie wtrysku - ciśnienie, jakie tworzy ślimak, który w czasie ruchu postępowego przemieszcza zawartość cylindra do przodu, co powoduje wtrysnięcie uplastycznionego tworzywa,
- czas wtrysku - czas wypełniania formy tworzywem, wynikający z prędkości wtrysku,
- czas trwania docisku - czas utrzymania tworzywa w formie,
- temperatura formy - średnia temperatura na powierzchni gniazda formy,
- temperatura wtrysku - temperatura cylindra niezbędna do właściwego uplastyczniania tworzywa, podawana dla ostatniej strefy cylindra [2-4].

3. Wypełniacze mineralne

Wraz z rozwojem technologii coraz większą wagę przypisuje się do tego, aby maksymalnie zmniejszyć koszty produkcji. Rozwiązaniem tej sytuacji jest stosowanie wypełniaczy mineralnych. Zastosowanie tych substytutów daje nam znacznie szerszy wachlarz użytkowania oraz w znacznym stopniu obniża koszty produkcji. Co więcej nie wpływa to, na jakość produkowanego wyrobu. Podczas wyboru odpowiedniego wypełniacza uwzględnia się różne czynniki takie jak: właściwości, postać (proszkowa lub włóknista), cenę. Napełniacze można ponadto poddać obróbce za pomocą modyfikacji fizycznych lub chemicznych, które sprawiają, że polimer posiada lepszą zwilżalność, hydrofobowość oraz większy stopień dyspersji. Właściwy dobór i obróbka pozwalają osiągnąć korzystniejsze właściwości takie jak: twardość, udarność, palność, odporność chemiczna czy wytrzymałość na rozciąganie [5,6].

Wypełniacze mineralne opierają się w około 70% na CaCO_3 , minerale o niskim koszcie wydobycia i przetworzenia. Poprzez jego zastosowanie cena napełniaczy jest zdecydowanie niższa od ceny poliolefin. W zależności od rodzaju napełniacza, może on zastąpić nawet 30% surowca do produkcji tworzywa sztucznego. Dzięki temu oszczędność może wynieść nawet do 15% w stosunku do tradycyjnego tworzywa sztucznego. Ponadto warto podkreślić, że zastosowanie wypełniaczy mineralnych to nie tylko korzyści ekonomiczne, ale także technologiczne wynikające z poprawy właściwości polimerów. Większa przewodność cieplna i odporność na zmiany temperatury, zwiększona sztywność tworzywa sztucznego, łatwiejszy i tańszy proces przetwarzania np. zgrzewania, drukowania, dziurkowania oraz zwiększona odporność na uszkodzenia mechaniczne to tylko niektóre z właściwości produktów z tworzyw sztucznych wyprodukowanych w oparciu o wypełniacze mineralne. Kolejną zaletą jest fakt, że stosowanie napełniaczy powoduje zredukowanie czasu potrzebnego na czyszczenie maszyn. Używanie kredy w miejscu wypełniacza związane jest, bowiem z ryzykiem wielokrotnego zapychania się maszyn, co oczywiście wpływa na cały cykl produkcji. Mieszanie kredy w proszku jest dużo bardziej czasochłonne w porównaniu do napełniaczy kredowych w granulacie. Poza tym

dodatek wypełniacza kredowego na bazie polipropylenu do wtrysku redukuje lub eliminuje też ilość produktów niezgodnych lub zawierających istotne wady oraz skraca cykl wytłaczania w związku z szybszym chłodzeniem [5,6].

Wypełniacze mineralne znajdują zastosowanie w wielu obszarach przemysłowych z szczególnym uwzględnieniem przemysłu samochodowego: zderzaki, błotniki czy deski rozdzielcze. Ponadto stosowane są do wypełniania mas szpachlowych czy wykładzin z PVC oraz do artykułów gospodarstwa domowego [5].

4. Badanie wskaźnika szybkości płynięcia

Wskaźnik szybkości płynięcia jest jednym z kluczowych elementów składowych procesu przetwórstwa. Daje nam kluczowe informacje przy doborze parametrów procesu przetwórstwa (temperatury i ciśnienia). Wskaźnik szybkości płynięcia jest zależny od między innymi: obciążenia, temperatury, rozmiaru i kształtu dyszy czy właściwości tworzywa. MFR (z ang. melt flow rate) jest to liczba wyrażająca masę tworzywa termoplastycznego przepływającego przez dyszę kołową o ustalonych wymiarach w ciągu określonego czasu pod danym ciśnieniem oraz w określonej temperaturze. Procedura określania wskaźnika MFR obejmuje następujące działania:

1. Włożenie około 5 gramów polimeru do urządzenia zwanego plastometrem,
2. Próbkę ogrzewa się wstępnie przez około 6 minut w temperaturze 230°C,
3. Podgrzana masa jest wprowadzana w tłok. Standardowe obciążenie to 2,16 kg,
4. Masa wywiera siłę na stopiony polimer i zaczyna płynąć przez dyszę,
5. Próbkę po określonym czasie zawartym w tabeli 2 jest ważona [7,8].

W tabeli 2 przedstawiono wyniki badania wskaźnika szybkości płynięcia oraz warunki przeprowadzania badania.

Tabela 4. Wyniki i parametry badania wskaźnika szybkości płynięcia

Rodzaj tworzywa	Polipropylen	Polipropylen + 20% kredy	Polipropylen + 20% talku
Temperatura [°C]	230	230	230
Obciążenie [kg]	2,16	2,16	2,16
Masa próbki [g]	2,416	1,336	0,868
Czas [s]	40	40	40
Wskaźnik szybkości płynięcia [g/10min]	36	20	13

Źródło: [Opracowanie własne]

5. Badanie twardości

Pojęcie twardości odnośnie tworzyw sztucznych określane jest, jako opór, który stawia materiał, podczas wciskania w jego powierzchnię pionowego wgłębnika, stosując naciski tak wielkie, aby doprowadzić do powstania odkształcenia trwałego. Oznaczanie twardości metodą kulki polega na wciskaniu stalowej kulki w badane tworzywo pod działaniem określonego obciążenia.

Pomiaru dokonuje się poprzez zmierzenie głębokości H . W tej metodzie wyniki są powtarzalne tylko według odpowiednich głębokości odcisków. Przy małych głębokościach odcisków warstwa powierzchniowa tworzywa może wpływać na zniekształcenie wyników, natomiast przy dużych odciskach wgłębiająca się kulka rozszerza tylko powstały już odcisk. Wyniki oblicza się według wzoru [7]:

$$H = \frac{F}{\pi D h} \quad (1)$$

gdzie: F -obciążenie [N], D -średnica kulki [mm], H -głębokość odcisku [mm].

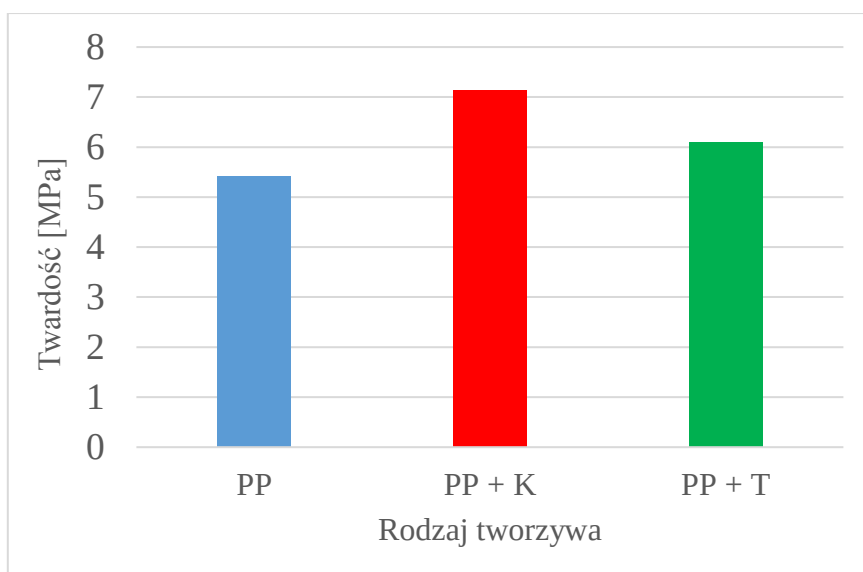
Do przeprowadzenia badania wykorzystano się aparat Brinella, w którym określono obciążenie wstępne i obciążenia pomiarowe. Obciążenia pomiarowe jest to obciążenie, przy którym głębokość odcisku wynosi 0,15-0,35 mm [7]. Podczas badania obciążenie wstępne wynosiło 50 N, natomiast obciążenie pomiarowe wynosiło 230 N. Podczas badania wykonano 5 pomiarów głębokości odcisków dla każdej próbki. Ze względu na zbyt duże odchylenie odrzucono 2 skrajne wartości pomiarów głębokości. Twardość próbek została obliczona według wzoru 1. Wyniki twardości przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 5. Twardość badanych próbek polipropylenu

Numer pomiaru	Polipropylen	Polipropylen + kreda	Polipropylen + talk
Próbka 1			
1.	5,57	7,43	6,15
2.	5,40	7,13	6,15
3.	5,25	6,86	5,94
Próbka 2			
1.	5,57	7,13	6,61
2.	5,40	7,13	5,94
3.	5,25	7,13	5,75
Próbka 3			
1.	5,35	7,13	6,23
2.	5,54	7,09	5,84
3.	5,28	7,15	6,15

Źródło: [Opracowanie własne]

Jak można zaobserwować z tabeli 3 czysty polipropylen odznacza się najmniejszą twardością. Dużo lepsze wyniki osiąga polipropylen wypełniony kredą, natomiast polipropylen z talkiem ma jedynie nieznacznie większą twardość w porównaniu do czystego polipropylenu. Na rysunku 5 zaprezentowano średnie wartości twardości polipropylenu, polipropylenu wypełnionego kredą oraz polipropylenu wypełnionego talkiem.



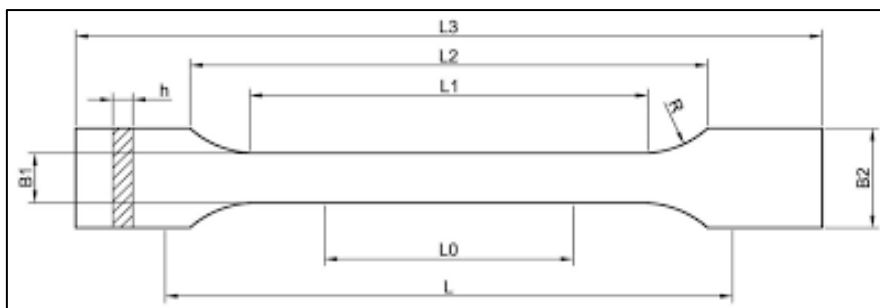
Rysunek 5. Wykres średnich twardości badanych tworzyw [Opracowanie własne]

6. Badanie wytrzymałości na rozciąganie

Badanie tworzywa podczas rozciągania polega na jednoosiowym odkształcaniu próbek o odpowiednich wymiarach i mierzeniu powstających sił [7]. Wielkościami mierzonymi podczas tej próby są odkształcenie oraz siła odkształcająca. Najważniejszą charakterystyką właściwości tworzywa podczas próby jest tak zwany wykres rozciągania, pozwala określić współzależność między odkształceniem, a naprężeniem w czasie trwania badania. Na rezultaty badań wpływa ponadto wiele czynników takich jak:

- dokładność aparatury,
- rodzaj próbek,
- sposób przygotowania próbek,
- wilgotność i temperaturę otoczenia.

Materiał wykorzystany do badania powinien być w kształcie tak zwanych „wiosełek”, jak przedstawiono na rysunku 6. Próbki powinny mieć gładką powierzchnię, bez widocznych defektów takich jak: rysy, wżery czy pęcherze. Stosowanie próbek w kształcie „wiosełek” zapobiega wyslizgiwaniu się ich ze szczęk maszyny wytrzymałościowej, a także zrywaniu próbki poza odcinkiem pomiarowym [7].



Rysunek 6. Próbką do badań w kształcie wioselka [7]

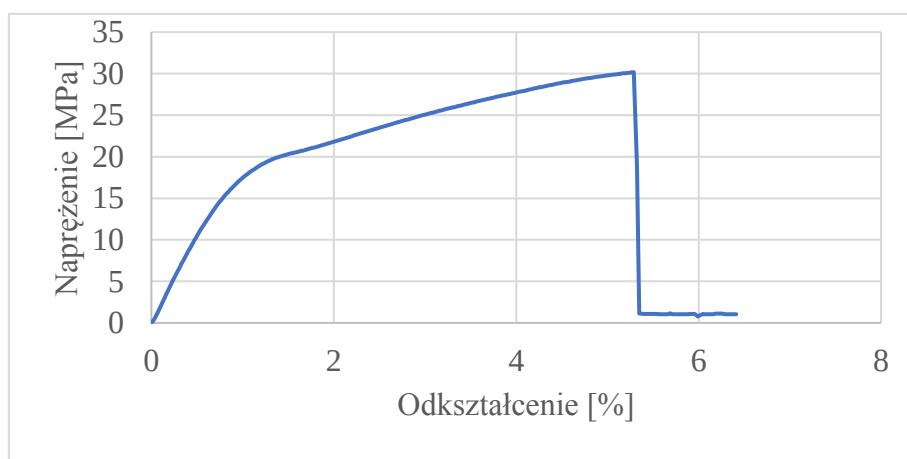
Badania zostały przeprowadzone na zrywarce INSTRON 4469. Wielkościami badanymi podczas rozciągania była siła i odkształcenie bezwzględne, na tej podstawie dokonano obliczeń naprężenia zgodnie ze wzorem 2 i odkształcenia względnego zgodnie z wzorem 3.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2)$$

gdzie: F- siła odkształcająca [N], A- powierzchnia początkowa przekroju poprzecznego [mm²].

$$\varepsilon_x = \frac{\Delta l_x}{l_0} \cdot 100\% \quad (3)$$

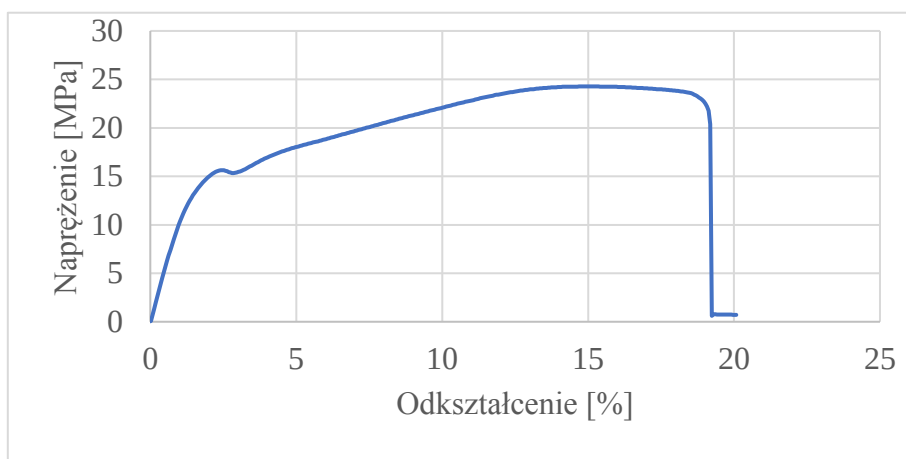
gdzie: l₀ - początkowa długość odcinka pomiarowego [mm], l_x-długość końcowa odcinka pomiarowego [mm].



Rysunek 7. Wykres zależności naprężenia od odkształcenia dla polipropylenu [Opracowanie własne]

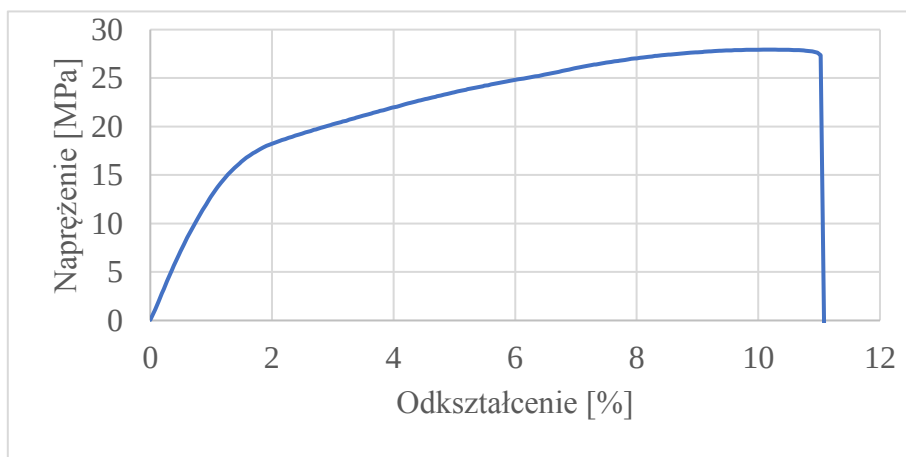
Wykresy zależności naprężenia od odkształcenia badanych tworzyw o różnym składzie wypełniaczy przedstawiono na rysunkach 7-9, natomiast na wykresie 10 przedstawiono wartość średnią wytrzymałości na rozciąganie badanych próbek.

Największe odkształcenie względne badanego polipropylenu wypełnionego kredą wyniosło 6,5 %, natomiast wytrzymałość na rozciąganie wyniosła 30 MPa.



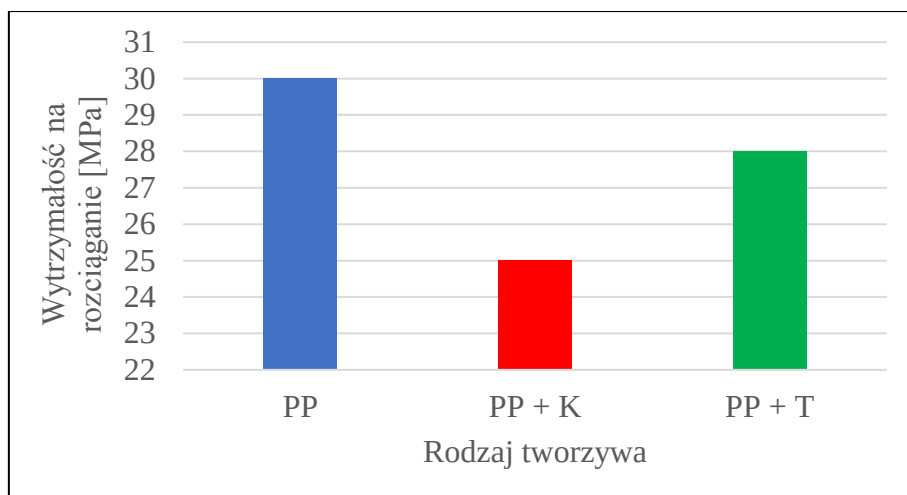
Rysunek 8. Wykres zależności naprężenia od odkształcenia dla polipropylenu wypełnionego kredą [Opracowanie własne]

Największe odkształcenie względne badanego polipropylenu wypełnionego kredą wyniosło 20 %, natomiast wytrzymałość na rozciąganie wyniosła 25 MPa.



Rysunek 9. Wykres zależności naprężenia od odkształcenia dla polipropylenu wypełnionego talkiem [Opracowanie własne]

Największe odkształcenie względne badanego polipropylenu wypełnionego talkiem wyniosło 11 %, natomiast wytrzymałość na rozciąganie wyniosła 28 MPa.



Rysunek 10. Wykres średnich wytrzymałości na rozciąganie badanych tworzyw
[Opracowanie własne]

7. Wnioski

1. Przeprowadzone badania wykazały, że wypełniacze mineralne w istotny sposób zmieniają właściwości mechaniczne takie jak twardość i wytrzymałość na rozciąganie.
2. Największą wartością wskaźnika szybkości płynięcia charakteryzuje się polipropylen bez dodatków i wynosi 36,25 g/10 min. Wartość indeksu płynięcia dla polipropylenu z kredą wynosi 20,04 g/10 min, natomiast polipropylen z talkiem ma najmniejszą wartość, która wynosi 13,02 g/10 min.
3. Największą twardość uzyskał polipropylen wypełniony kredą, którego twardość wynosiła 7 MPa. Twardość polipropylenu z talkiem wynosiła 6 MPa, natomiast polipropylen bez dodatków osiągnął najmniejszą twardość, która wynosiła 5,5 MPa.
4. Największą wytrzymałość na rozciąganie osiągnięto dla czystego polipropylenu (30 MPa), dla polipropylenu z talkiem wyniosła 28 MPa, natomiast polipropylen wypełniony kredą miał najmniejszą wartość, która wynosiła 25 MPa.
5. Polipropylen bez dodatków najlepiej stosować do formowania wtryskowego, w szczególności przy produktach cienkościennych o złożonych kształtach. Polipropylen wypełniony talkiem lub kredą najlepiej sprawdzi się do elementów wymagających dużej twardości takich jak zderzaki, błotniki czy deski.

Literatura

1. Szlezyngier W., Brzozowski Z.: Tworzywa sztuczne, t. 1, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2012.
2. Hyla I: Tworzywa sztuczne: własności, przetwórstwo, zastosowanie, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004.
3. <http://tworzywa.com.pl/Wiadomo%C5%9Bci/Polipropylen-tworzywo-konstrukcyjne-w-%C5%BCyciu-codziennym-20884.html> (dostęp: 12.06.2019r.).
4. Strankowski M: Wytwarzanie i przetwórstwo polimerów, Katedra Technologii Polimerów,
http://www.im.mif.pg.gda.pl/download/materialy_dydaktyczne/sem_7/03_Strankowski_WiPP/WiP_w2.pdf (dostęp: 12.06.2019r.)
5. Szlezyngier W., Brzozowski Z.: Tworzywa sztuczne, t. 2, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2013.
6. <https://www.plastech.pl/wiadomosci/Wypelniacze-kredowe-w-przetworstwie-tworzyw-sztucznych-1444> (dostęp 12.06.2019r.).
7. Broniewski T. [i inni]: Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych, Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2000.
8. <https://www.plastech.pl/plastechopedia/MFI-810> (dostęp 12.06.2019r.)
9. <http://www.zwick.pl/pl/zastosowania/tworzywa-sztuczne/materialy-termoplastyczne-i-termoutwardzalne/okreslanie-wspolczynnika-plyniecia.html> (dostęp: 12.06.2019r.)
10. <https://www.plastech.pl/wiadomosci/Suszenie-tworzyw-sztucznych-2671> (dostęp 12.06.2019r.)
11. Frącz W., Krywult B., Projektowanie i wytwarzanie elementów z tworzyw sztucznych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2005
12. Zawistowski H., Frenkler D., Konstrukcja form wtryskowych do tworzyw termoplastycznych. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1984.
13. Smorawiński A. Technologia wtrysku. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1984.
14. Wilczyński K. (red.) Komputerowe wspomaganie projektowania w przetwórstwie tworzyw sztucznych. Oficyna wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2014.

Wpływ wypełniaczy mineralnych na właściwości polipropylenu

Słowa kluczowe: polipropylen, właściwości mechaniczne, formowanie wtryskowe, wypełniacze mineralne

Streszczenie: Głównym zadaniem nowoczesnego przedsiębiorstwa jest generowanie jak największych zysków, zachowując przy tym minimalną ilość wydatków. Z tego powodu optymalizacja kosztów produkcyjnych jest jednym z najważniejszych obszarów działalności każdego przedsiębiorstwa produkcyjnego. Z tego powodu coraz częściej poszukuje się nowych rozwiązań do obecnie stosowanych materiałów czy technologii. Jednym z takich rozwiązań jest zastosowanie różnego rodzaju dodatków do polimerów, co przekłada się na zmianę ich właściwości. W niniejszym artykule dokonano wstępnej oceny właściwości polipropylenu z zastosowaniem dodatków mineralnych takich jak węglan wapnia i talk. Podczas badań zbadano wskaźnik szybkości płynięcia oraz przeprowadzono badanie wytrzymałości na rozciąganie i twardości.

The influence of mineral fillers on the properties of polypropylene

Keywords: polypropylene, mechanical properties, injection molding, mineral fillers

Abstract: The main task of a modern enterprise is to generate the largest profits, while maintaining the minimum amount of expenses. For this reason, optimization of production costs is one of the most important areas of activity of any production company. For this reason, new solutions are being sought for currently used materials or technologies. One of such solutions is the use of various types of additives for polymers, which translates into a change in their properties. In this article, a preliminary assessment of the properties of polypropylene with the use of mineral fillers such as calcium carbonate and talc has been made. During the tests, the melt flow index was tested and a tensile strength and hardness test was carried out.

Aleksandra Kotarska¹

Przetapianie laserowe powierzchni żeliwa sferoidalnego

1. Wprowadzenie

Żeliwo sferoidalne jest materiałem odlewniczym cechującym się szeregiem korzystnych właściwości skutkujących powszechnym stosowaniem tego materiału w budowie maszyn. Materiał ten wykazuje wysoką wytrzymałość mechaniczną oraz zmęczeniową, przy równie wysokich właściwościach plastycznych. Charakteryzuje się on również niską skłonnością do koncentracji naprężeń oraz wykazuje bardzo dobre właściwości odlewnicze oraz skrawalność, co wpływa na stosunkowo niskie koszty wytwarzania elementów o rozwiniętej geometrii. Z żeliwa sferoidalnego wytwarza się między innymi wały korbowe, koła zębate, pierścienie tłoków, cylindry i inne części maszyn. Materiał ten przede wszystkim stosowany jest w przemyśle kolejowym, samochodowym oraz w budowie maszyn [1÷3].

W wielu przypadkach części maszyn narażone są w czasie eksploatacji na zużycie powierzchni. W celu zwiększenia trwałości takich elementów można wykorzystać do ich produkcji materiał cechujący się wysoką odpornością na zużycie, co wiąże się jednak z wysokimi kosztami i jednocześnie często z pogorszeniem właściwości mechanicznych lub plastycznych. Ekonomicznie uzasadnione jest więc w takich aplikacjach zastosowanie technologii inżynierii powierzchni, które pozwalają na poprawę odporności na zużycie przy zachowaniu wysokich właściwości mechanicznych i plastycznych rdzenia. Jedną z nowocześniejszych grup technologii powierzchni jest laserowa obróbka powierzchniowa, która daje szereg możliwości w porównaniu z innymi, oraz co za tym idzie, jest coraz powszechniej stosowana w aplikacjach przemysłowych. Zastosowanie promieniowania laserowego jako źródła energii w obróbce materiałów daje wiele korzyści. Jest to wiązka światła o dużej gęstości mocy, która oddziałując na materiał udarowo go nagrzewa i wpływa na uzyskanie wysokich prędkości chłodzenia. Dzięki temu technologie laserowe cechuje niewielki wpływ ciepła do materiału oraz również niewielkie odkształcenia i naprężenia po procesie. Ponadto na drodze laserowej obróbki powierzchniowej możliwe jest bardzo precyzyjne wytwarzanie warstw wierzchnich o grubościach od dziesiątych części milimetra do kilku milimetrów. Dzięki uzyskaniu wysokich prędkości chłodzenia niejednokrotnie możliwe jest wytworzenie struktur o unikalnych właściwościach, niemożliwych do wytworzenia z zastosowaniem innych technologii. Do procesów laserowej obróbki powierzchniowej zalicza się

¹ Aleksandra.Kotarska@polsl.pl, Katedra Spawalnictwa, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://katedraspawalnictwa.polsl.pl/>

technologie obróbki w stanie stałym oraz z przetapianiem materiałów. Zaliczają się do niej między innymi technologie powierzchniowej obróbki cieplnej (hartowanie, odpuszczanie czy wyżarzanie powierzchniowe), technologia przetapiania powierzchni, stopowania oraz napawania. Każda z nich pozwala na uzyskanie innych właściwości, więc istnieje szeroka możliwość doboru technologii w zależności od wymagań stawianych warstwie wierzchniej [4÷8].

Żeliwo sferoidalne zawiera w składzie chemicznym wysoką zawartość węgla pod postacią grafitu. Zastosowanie obróbki przetopieniowej i uzyskanie wysokich prędkości chłodzenia pozwala na utworzenie w obszarze warstwy wierzchniej struktury, w której węgiel występuje pod postacią cementytu. Pozwala to więc na uzyskanie wyższej twardości w tym obszarze bez stosowania dodatkowych pierwiastków stopowych [9÷12]. Celem pracy było wytworzenie warstw przetapianych laserowo na powierzchni odlewów żeliwa sferoidalnego oraz zbadanie ich struktury i właściwości.

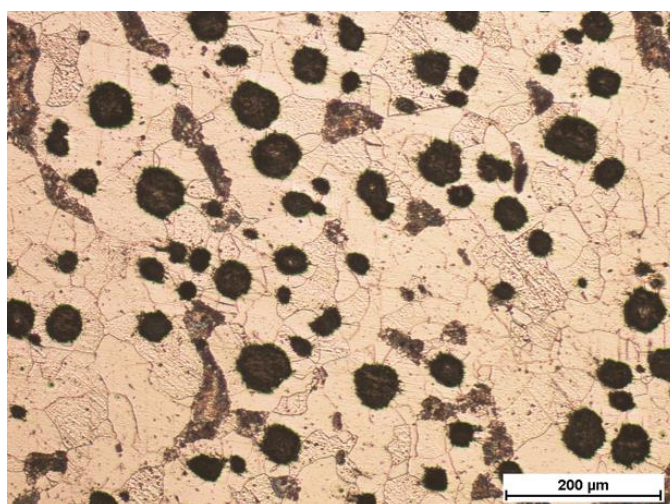
2. Materiał i metodyka badań

Do badań zastosowano żeliwo sferoidalne EN GJS-350-22 (rysunek 1) o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 1. Materiał ten wykazuje minimalną wytrzymałość na rozciąganie równą 350 MPa, minimalną granicę plastyczności 220 MPa oraz minimalne wydłużenie względne 22% [13]. Żeliwo to ma strukturę ferrytyczno-perlityczną oraz sferyczne wydzielienia grafitu o średnicy ok. 65µm.

Tabela 1. Skład chemiczny żeliwa sferoidalnego EN GJS-350-22, %

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ti	Mg	Cr
3,66	2,71	0,527	0,042	0,001	0,068	0,032	0,012	0,124

Źródło: [Opracowanie własne]



Rysunek 1. Mikrostruktura żeliwa sferoidalnego EN GJS-350-22 [Opracowanie własne]

Proces przetapiania laserowego został przeprowadzony na stanowisku badawczym wyposażonym w laser diodowy dużej mocy HPDL Rofin Sinar DL 020 z bezpośrednią emisją wiązki na obrabianą powierzchnię oraz w sterowany numerycznie układ pozycjonowania głowicy i obrabianego podłoża. Wiązka zastosowanego lasera ma ognisko prostokątne o wymiarach 6,8 x 1,8 mm o równomiernym rozkładzie gęstości mocy w osi ogniska. W czasie procesu wiązka ogniskowana była na powierzchni obrabianego materiału. Jako gaz ochronny zastosowano argon o natężeniu przepływu równym 20 dm³/min.

Podczas przeprowadzania badań wykonano ściegi przetapiane przy różnych parametrach, które zostały przedstawione w tabeli 2. W celu oceny właściwości uzyskanych warstw wierzchnich przeprowadzono badania makrostruktury i mikrostruktury, analizę wymiarów geometrycznych ściegów oraz pomiary mikrotwardości Vickersa.

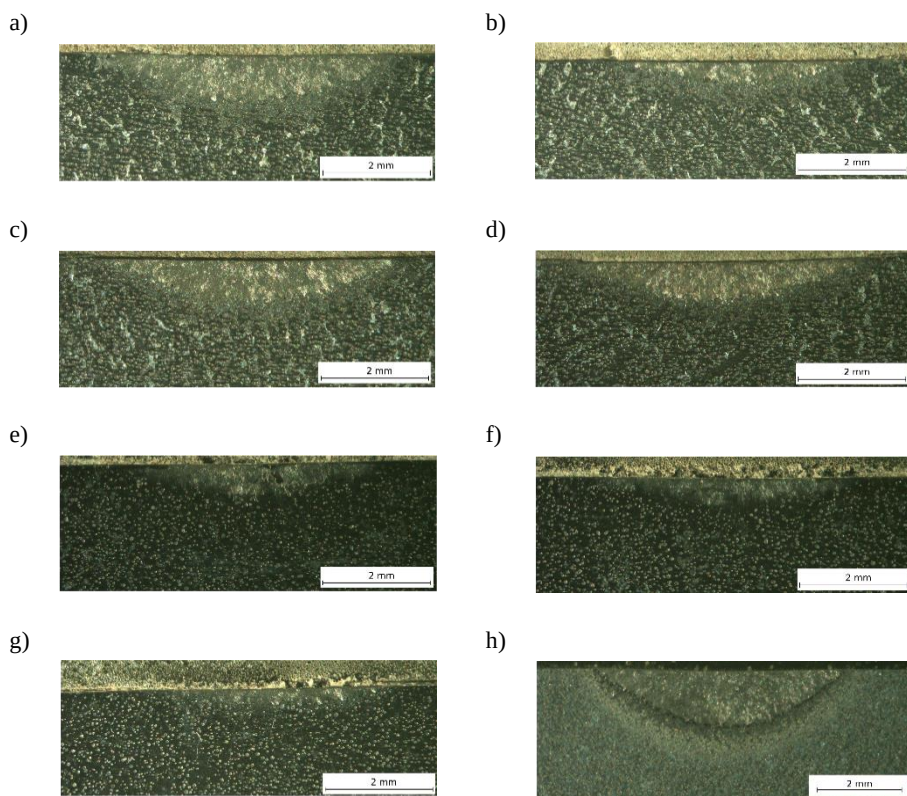
Tabela 2. Parametry procesu przetapiania laserowego

Numer ściegu	Moc wiązki lasera, W	Prędkość przetapiania, m/min	Energia liniowa, J/mm
1	2000	0,2	600
2	1000	0,1	600
3	2000	0,25	480
4	2000	0,3	400
5	2000	0,35	343
6	2000	0,4	300
7	800	0,075	640
8	1500	0,075	1200

Źródło: [Opracowanie własne]

3. Wyniki badań

Na rysunku 2 przedstawiono makrostruktury uzyskanych ściegów przetapianych. W zależności od zastosowanych parametrów procesu doszło do zmiany szerokości ściegu oraz głębokości wtopienia, co zaprezentowano w tabeli 3. Porównując ściegi numer 1 oraz 2, widoczna jest znaczna zmiana głębokości wtopienia pomimo zastosowania tej samej energii liniowej procesu. W przypadku zastosowania wyższych parametrów (moc wiązki 2000W i prędkość przetapiania 0,2m/min) doszło do głębszego wtopienia. Efekt taki związany jest ze zjawiskiem konwekcji i ruchów ciekłego metalu, które napędzane są przez gradient temperatur. W przypadku wyższej mocy wiązki lasera, różnica temperatur między powierzchnią obrabianego metalu oraz podłożem jest znacznie wyższa niż przy niższych parametrach procesu, co powoduje intensywniejszą konwekcję oraz w wyniku tego głębsze wtopienie. Wraz ze wzrostem prędkości obróbki przy stałej mocy wiązki lasera doszło do zmniejszenia głębokości wtopienia i szerokości ściegów przetapianych (rysunek 3).

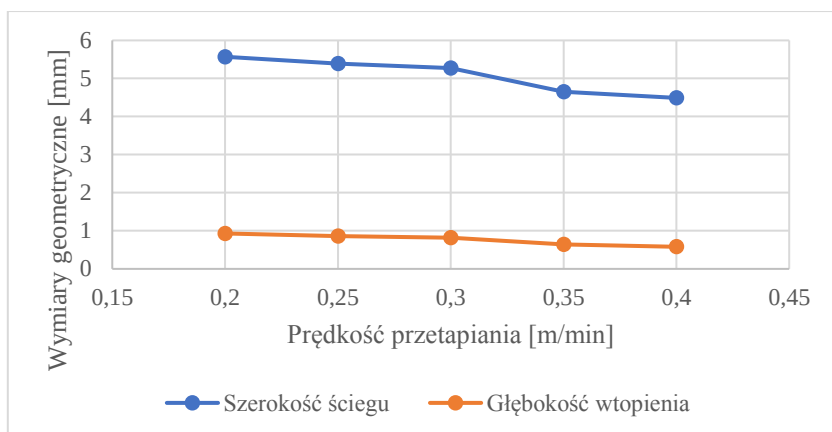


Rysunek 2. Zdjęcia makroskopowe ściegów przetapianych: a) ścieg 1, b) ścieg 2, c) ścieg 3, d) ścieg 4, e) ścieg 5, f) ścieg 6, g) ścieg 7, h) ścieg 8 [Opracowanie własne]

Tabela 3. Wymiary geometryczne ściegów przetapianych

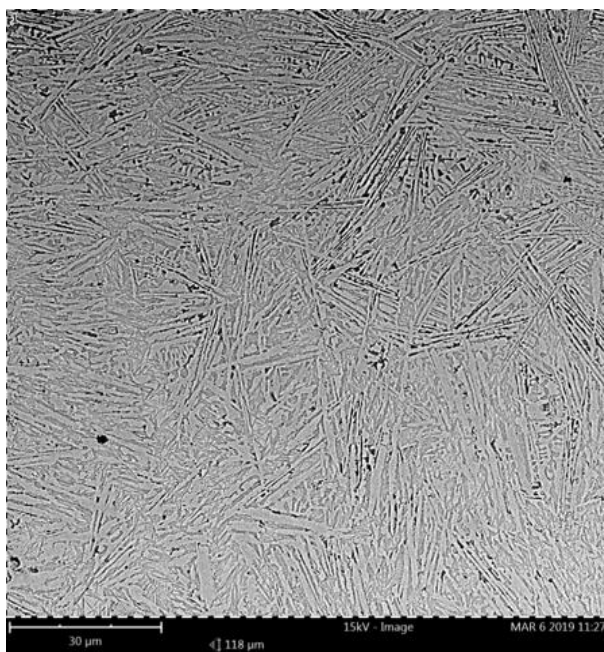
Nr ściegu	Szerokość ściegu, mm	Głębokość wtopienia, mm
1	5,57	0,93
2	4,48	0,47
3	5,39	0,86
4	5,27	0,82
5	4,65	0,64
6	4,49	0,58
7	3,77	0,29
8	5,82	1,38

Źródło: [Opracowanie własne]



Rysunek 3. Wpływ prędkości przetapiania na wymiary geometryczne ściegów
[Opracowanie własne]

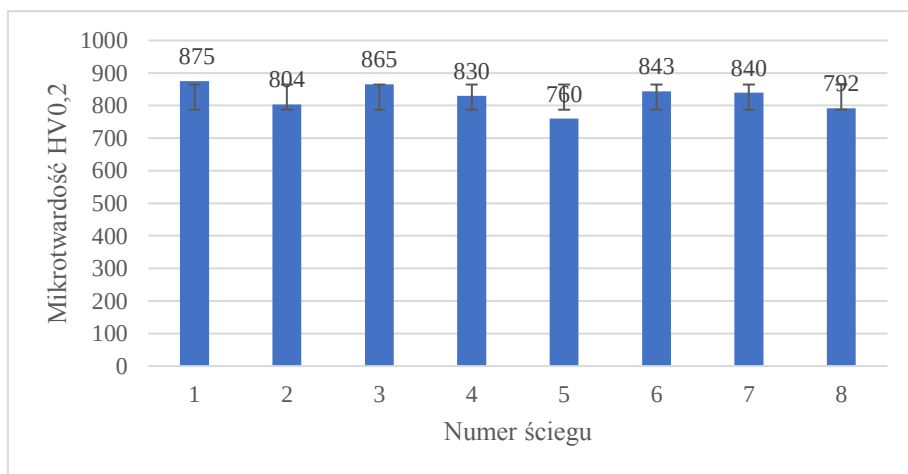
Mikrostruktura uzyskanych warstw wierzchnich (rysunek 4) jest drobnoziarnista i składa się z dendrytów austenitu pierwotnego, częściowo po przemianie martenzytycznej oraz z eutektycznych wydzieli austenitu i cementytu w przestrzeniach międzydendrytycznych.



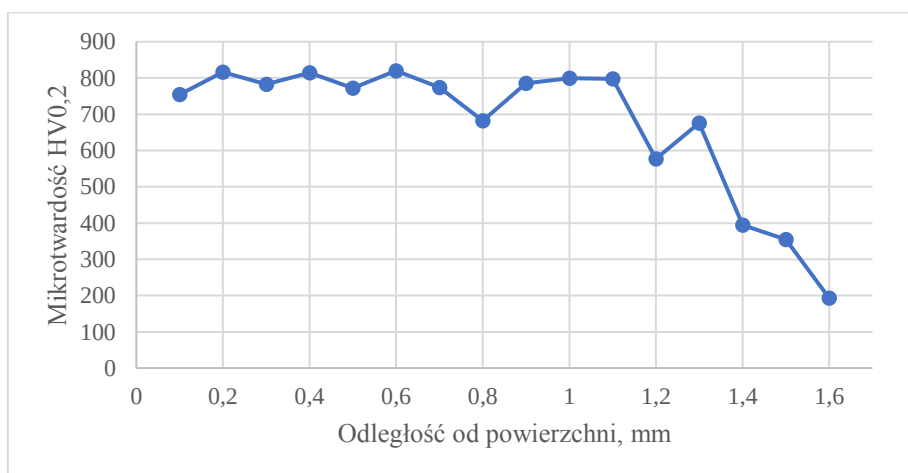
Rysunek 4. Mikrostruktura warstwy wierzchniej po przetapianiu laserowym żeliwa sferoidalnego EN GJS-350-22 [Opracowanie własne]

W celu oceny właściwości warstwy wierzchniej przeprowadzono pomiary mikrotwardości Vickersa. Średnie wyniki mikrotwardości warstw wierzchnich,

wraz z odchyleniem standardowym przedstawiono na rysunku 5. W porównaniu do średniej mikrotwardości materiału rodzimego, która wynosi 236 HV_{0,2}, w wyniku procesu przetapiania laserowego uzyskana została średnia mikrotwardość warstwy wierzchniej wyższa nawet o 270%. W zależności od zastosowanych parametrów wynosiła ona od 760 do 875 HV_{0,2}. Przeprowadzone zostały również pomiary mikrotwardości na przekroju poprzecznym w osi ściegów od powierzchni w głąb materiału co 0,1 mm (rysunek 6). Wyniki tych badań dla każdego ze ściegów wykazują, że w obszarze warstwy wierzchniej uzyskane wyniki twardości są równomierne, następnie w obszarze strefy wpływu ciepła dochodzi do stopniowego spadku twardości aż do uzyskania twardości materiału podłoża.



Rysunek 5. Średnia mikrotwardość w obszarze warstw przetapianych oraz wartości odchylenia standardowego [Opracowanie własne]



Rysunek 6. Wyniki pomiarów mikrotwardości na przekroju poprzecznym ściegu numer 8 [Opracowanie własne]

4. Podsumowanie

Proces przetapiania laserowego powierzchni żeliwa sferoidalnego pozwolił na wytworzenie warstw wierzchnich o drobnoziarnistej strukturze dendrytycznej austenitu pierwotnego częściowo po przemianie martenzytycznej z eutektycznymi wydzieleniami austenitu i cementytu w przestrzeniach międzydendrytycznych. Zmiana parametrów mocy wiązki lasera oraz prędkości przetapiania ma znaczny wpływ na zmianę głębokości wtopienia oraz szerokości ściegów. Wraz ze wzrostem prędkości przetapiania, przy stałej mocy wiązki lasera, dochodzi do zmniejszenia wymiarów geometrycznych. Zmiana parametrów obróbki wiąże się również ze zmianą średniej twardości w warstwie wierzchniej. Proces przetapiania laserowego wpłynął pozytywnie na podwyższenie twardości w warstwie wierzchniej, nawet o 270% (materiał podłoża: 236 HV_{0,2}, ścieg nr 1: 875 HV_{0,2}).

Literatura

1. Scholes J.P.: The selection and use of the cast irons. Engineering design guides, no. 31, Design Council, Hampshire, 1979.
2. Elliot R.: Cast iron technology, Butterworth, London, 1988.
3. Binczyk F.: Konstrukcyjne stopy odlewnicze, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2003.
4. Kusiński J.: Lasery i ich zastosowanie w inżynierii materiałowej, Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków, 2000.
5. Burakowski T., Wierzchoń T.: Inżynieria powierzchni metali, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1995.
6. Dahotre N.B.: Laser surface engineering, Advanced Materials & Processes, 35-39, 2002.
7. Młynarczak A., Jakubowski J.: Obróbka powierzchniowa i powłoki ochronne, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 1998.
8. Kula P.: Inżynieria warstwy wierzchniej, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2000.
9. Janicki D.: Shaping the structure and properties of surface layers of ductile cast iron by laser alloying, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2018.
10. Abboud J.H., Benyounis K.Y., Olabi A.G., Hashmi M.S.J.: Laser surface treatment of iron-based substrates for automotive application, Journal of Materials Processing Technology 182, 427-431, 2007.
11. Aabeedi K.F., Abboud J.H., Benyounis K.Y.: Microstructure and erosion resistance enhancement of nodular cast iron by laser melting, Wear 266, 925-933, 2009.
12. Janicki D., Pawlik M.: Przetapianie laserowe powierzchni odlewów z żeliwa sferoidalnego, Sympozjum Katedr i Zakładów Spawalnicwa, 2016.
13. PN-EN 1563:2018: Odlewnictwo – żeliwo sferoidalne.

Przetapianie laserowe powierzchni żeliwa sferoidalnego

Słowa kluczowe: żeliwo sferoidalne, obróbka powierzchniowa, przetapianie laserowe

Streszczenie: Artykuł prezentuje wyniki badań dotyczących wytwarzania warstw wierzchnich na powierzchni żeliwa sferoidalnego z zastosowaniem procesu przetapiania laserowego. Proces przetapiania przeprowadzony został na stanowisku wyposażonym w laser diodowy dużej mocy HPDL Rofin Sinar DL 020 o ognisku prostokątnym i równomiernym rozkładzie gęstości mocy w osi ogniska. Celem pracy było zbadanie wpływu parametrów procesu przetapiania jednościgowego na geometrię, strukturę i twardość uzyskanych warstw wierzchnich.

Laser surface melting of ductile cast iron

Keywords: ductile cast iron, surface treatment, laser melting

Abstract: The article presents the results of research about manufacturing surface layers on ductile cast iron using laser surface melting technology. The laser surface melting process was carried out using high power diode laser HPDL Rofin Sinar DL 020 with rectangular laser beam focus and uniform power density distribution in one axis of the beam focus. The aim of the research was to test the influence of single-pass laser melting parameters on the geometry, structure and hardness of the surface layers.

Piotr Latos¹

Ciecze jonowe jako materiały to wytwarzania wysoce pojemnych baterii

1. Baterie

W dzisiejszych czasach świat stoi przed wielkimi wyzwaniami energetycznymi. Pojazdy napędzane paliwem ciekłym generują bardzo dużo zanieczyszczeń. W ostatnich latach obserwuje się tendencję wzrostową posiadanych przez ludzi samochodów. Niemniej jednak koncerny starają się aby wskaźniki emisyjne były coraz niższe, natomiast ze względu na ogromną ilość pojazdów problem ten jest ciągle poważny. Obiecujący wydaje się również fakt produkcji coraz większej liczby pojazdów zasilanymi wyłącznie za pomocą prądu elektrycznego. Natomiast obecna technologia nie jest dostosowana do produkcji wydajnych układów, gdyż stosowane baterie muszą być bardzo duże, jak zostało przedstawione w tabeli 1 [1].

Tabela 1. Wydajność baterii w samochodach elektrycznych

	Wymagana pojemność baterii, kWh	Gęstość energii, Wh/kg	Waga baterii, kg	Szybkość, km/h	Odległość na jednym naładowaniu, km
Hybryda	<3	40-50 (Ni-MH)	60 (Ni-MH)	100+	15
Hybryda plug-in	5.6 - 18	90-100 (Li-ion)	60-200 (Li-ion)	100+	10-60
Samochód elektryczny	35-54	90-100 (Li-ion)	450 (Li-ion)	>100	150-200

Źródło: [1]

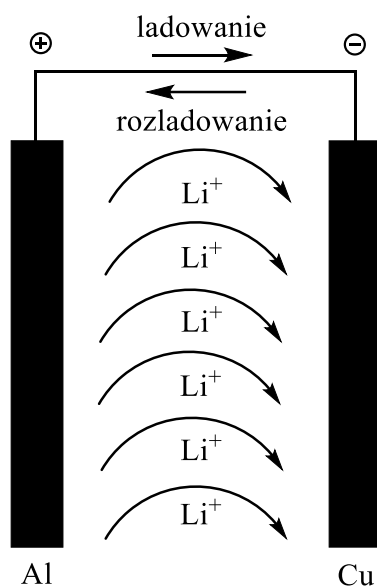
Z powyższej tabeli wynika, iż w przypadku podstawowej hybrydy są stosowane akumulatory nikielowe, które pozwalają jedynie na przejechanie 15 km. Natomiast samochody w pełni elektryczne pozwalają osiągnąć dystans nawet 200 km, jednakże akumulator litowo-jonowy waży niespełna 500 kg [1].

Najwydajniejszymi bateriami stosowanymi dotychczas o najniższej cenie to właśnie baterie litowo-jonowe. Natomiast w obecnych czasach źródło litu jest mocno ograniczone, dlatego trwają wzmożone badania dotyczące zastąpienia litu innym materiałem, który będzie wykazywał podobną lub lepszą efektywność i był równie tani i dostępny na szeroką skalę [2].

¹ Piotr.Latos@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://www.techorg.polsl.pl/>

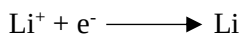
1.1. Zasada działania baterii

W obecnych czasach mamy dostępność szerokiego spektrum baterii oraz akumulatorów, niemniej jednak najbardziej wydajnymi i tanimi bateriami są układy litowo-jonowe (li-ion). Podstawowa bateria litowo-jonowa zazwyczaj składa się z katody (elektroda dodatnia) oraz anody (elektroda ujemna), które są połączone przez elektrolit zawierający jony litu. Elektrody są od siebie oddzielone separatorem, jest to mikroporowata membrana polimerowa, która pozwala na wymianę jonów litu pomiędzy katodą a anodą a nie pozwala na ruch elektronów. Rysunek 1 ilustruje podstawowe działanie typowej baterii litowo-jonowej [3].



Rysunek 1. Zasada działania baterii li-ion [Opracowanie własne]

Powyższy rysunek przedstawia działanie tradycyjnej baterii litowo-jonowej, w której katodę stanowi glin a anodę miedź. W przypadku przepływu kationu litu z anody na katodę następuje rozładowanie baterii, natomiast odwrotny ruch jonów z anody na katodę powoduje ładowanie baterii i przywrócenia go do stanu początkowego. Pojemność standardowej baterii litowo-jonowej zawiera się w zakresie 100-190 Wh/kg [3]. W trakcie trwania ładowania baterii odbywa się następująca przemiana.



Rysunek 2. Ładowanie baterii [Opracowanie własne]

W przypadku rozładowania mamy do czynienia z poniższą przemianą.



Rysunek 3. Rozładowanie baterii [Opracowanie własne]

W przypadku ładowania elektron zostaje pochłonięty przez kation litu, a w trakcie rozładowania następuje wytworzenie elektronu, który jest źródłem prądu.

1.2. Zasoby litu na świecie

Całkowita ilość światowych zasobów litu była oceniana przez niektórych badaczy oraz firmy którzy nie osiągnęli porozumienia ani w liczbach ani w drodze do ich obliczenia. W 2005 roku firma zajmująca się geologią Stanów Zjednoczonych (USGS) stwierdziła, że zasobność litu na świecie wynosi 15 milionów ton i 6,8 miliona ton rezerwy [4]. W 2008 roku Clarke i Harben ilość zasobów określił na poziomie aż 39,4 milionów ton a rezerw na ilość 27,7 miliona ton [5]. Rozbieżność ta wynika głównie z różnej metody ich liczenia oraz z tego, iż w różnych źródłach jest inne stężenia czystego litu w surowcu. Lit może występować w dwóch różnych postaciach. Może to być solanka, która należy zateżyć i przekształcić elektrolitycznie w surowiec. Może również przybierać formę skalnych surowców, które należy poddać obróbce termicznej. Dlatego oszacowanie dokładnej wartości zasobów światowych jest bardzo trudne [2]. Największe pokłady litu zostały przedstawione w tabeli 2.

Tabela 2. Pokłady litu na świecie

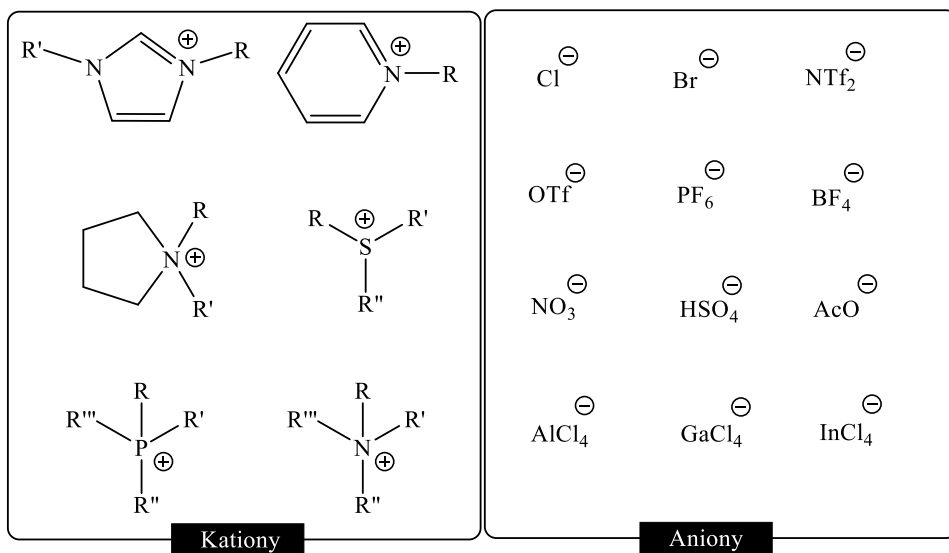
Państwo	Miejsce wydobywania	Typ surowca	Min. Zawartość, kt	Max. Zawartość, kt
USA	Kings Mountain Belt	Minerał	5 450	5 450
Serbia	Jadar Valley	Minerał	953	990
Demokratyczna Republika Konga	Manono	Minerał	835	835
Australia	Greenbushes Mine	Minerał	560	560
Chiny	Gajika	Minerał	560	591
Boliwia	Salar de Uyuni	Solanka	10 200	10 200
Chile	Salar de Acatama	Solanka	6 300	6 300
Chiny	Qaidam Basin	Solanka	2 020	3 300
Chiny	Zhabuye Lake	Solanka	1 530	1 530
Argentyna	Salar del Hombre Muerto	Solanka	1 118	1 118
USA	Brawley	Solanka	1 000	1 000

Źródło: [2]

Z powyższej tabeli wynika, że największymi potentatami litu są takie kraje jak USA, Boliwia, Chile, Chiny oraz Argentyna. Widzimy również zależność, że największą ilość litu pochodzącą z surowców kopalnianych jest zlokalizowana na terenie Stanów Zjednoczonych na terenie o nazwie Kings Mountain Belt w Północnej Karolinie. Natomiast jeśli porównamy zasoby solankowe na świecie to największym potentatem ziemskim jest Boliwia gdzie wyschnięte jezioro posiada zasoby na poziomie 10 milionów ton. Wartość ta to niespełna 25 % całych zasobów litu na świecie. Oficjalne i najdokładniejsze obliczenia zasobów litu podają zakres tej ilości na poziomie 37,1 – 43,6 milionów ton. Zasoby mineralne stanowią 11,7 – 16,7 milionów ton a zasoby solankowe 25,4 – 26,9 milionów ton. Widzimy, że dokładność pomiarów w przypadku solanek jest dużo dokładniejsza ze względu na to, że stężenie w każdym miejscu solanki jest w większości porównywalne. Biorąc również pod uwagę łatwość wydzielenia litu to w przypadku solanki koszt ten jest dużo niższy natomiast czas oczyszczania jest dużo dłuższy. Dlatego wydobyć tak dużych ilości z solanek zajmie jeszcze sporo czasu. Aczkolwiek posiadana ilość nie jest duża biorąc pod uwagę duży przerób tego surowca. Wystarczalność litu na świecie szacuje się na około 20 lat to porównywalna ilość co do zasobów ropy naftowej. Nie jest to obiecująca perspektywa mająca na celu zastąpienie ropy w celu zasilania samochodów. W przypadku dalszego wydobycia nastąpi wzrost cen litu dlatego produkcja akumulatorów może w przyszłości okazać się bardzo droga. Dlatego ciągle prowadzi się wzmożone badania dotyczące znalezienia nowych materiałów do produkcji akumulatorów oraz baterii. Jednym z takich materiałów, które spełniają wiele tych kryteriów to ciecze jonowe [2].

2. Ciecze jonowe

Ciecze jonowe to sole zbudowane z organicznego kationu i organicznego bądź nieorganicznego anionu. Charakteryzuje je temperatura topnienia poniżej 100°C. Jeżeli ciecze jonowe są cieczami już w temperaturze jonowej określa się je mianem RTIL (Room Temperature Ionic Liquids) niskotemperaturowe ciecze jonowe. Związki ze względu na występowanie wielu oddziaływań w ich strukturze oraz niesymetrycznej budowy posiadają wiele cennych właściwości. Do najważniejszych można zaliczyć: Znikoma prężność par, niepalność, niska toksyczność, wysoka stabilność termiczna, szeroki zakres temperatur, w których ciecze jonowe są w postaci ciekłej, szerokie okno elektrochemiczne oraz posiadają zdolność do rozpuszczania szerokiego spektrum związków polarnych i niepolarnych. Na poniższym rysunku przedstawiono przykładowe struktury kationu i anionu, które mogą wchodzić w budowę cieczy jonowej [6].

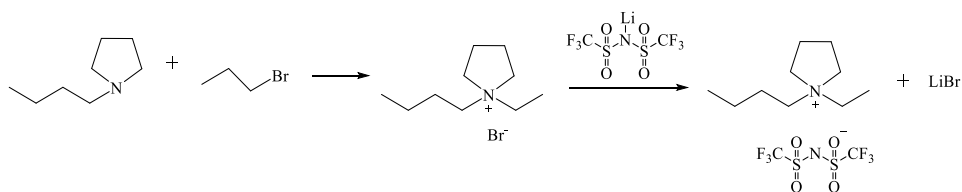


Rysunek 4. Przykłady kationów i anionów cieczy jonowych [6]

Niestety cieczы jonowe posiadają również wady. Są to związki w większości o wysokiej lepkości oraz ich cena jest stosunkowo wysoka. Niemniej jednak biorąc pod uwagę wiele zastosowań ich cena może być porównywalna z standardowymi zamiennikami. Również w większości jako potencjalne materiały do baterii stosuje się cieczы jonowe o strukturze polimerycznej ze względu na co, ich lepkość nie powinna sprawiać trudności.

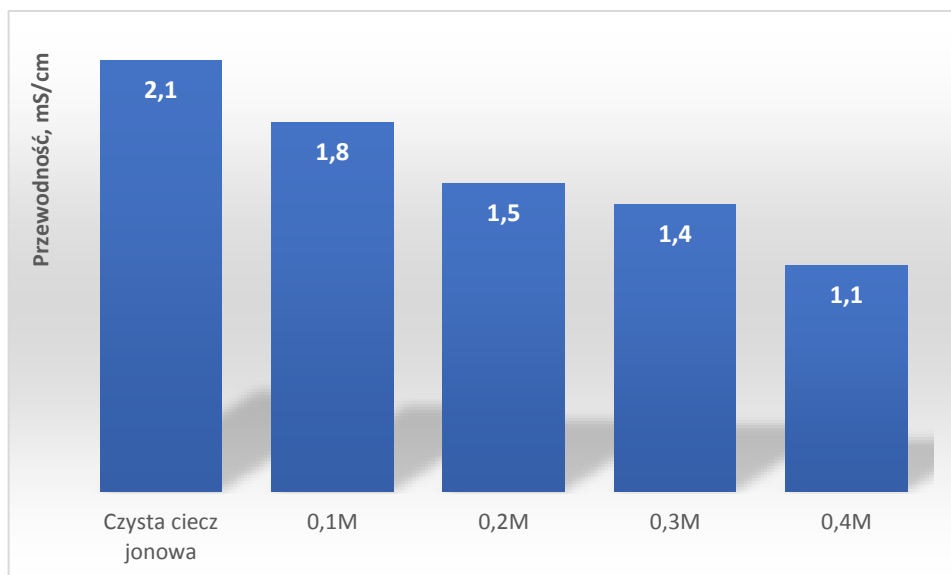
2.1. Ciecze jonowe jako materiał do produkcji baterii

Aby cena otrzymanych cieczy jonowych była konkurencyjna do elektrolitu w standardowej baterii należy użyć związku o podstawowej budowie. Najczęściej występującą cieczą jonową jest połączenie kationu dialkylimidazoliowego np. 1-etylo-3-metylimidazoliowego (emim) i anionów z delokalizacją ładunku takiego jak imidek bis(trifluorometylosulfonowy) (TFSI). Otrzymana ciecz jonowa emimTFSI nie posiada wolnych jonów litu dlatego aby dostarczyć jony elektroaktywne, należy do tej cieczy dodać sól litu. Niemniej jednak dodanie soli zmniejszy przewodnictwo ze względu na zwiększenie lepkości i interakcje pomiędzy jonem litu a anionem cieczy jonowej. Jednak nie jest to wada ograniczająca ponieważ samo przewodnictwo rozpuszczonej soli w cieczy jonowej jest również wysokie. W trakcie badań stwierdzono, że taka ciecz jonowa posiada niską odporność elektrochemiczną a jej przewodność wynosi aż 10,6 mS/cm. Aby zwiększyć ich stabilność i przewodnictwo zamieniono standardowo stosowany kation dialkylimidazoliowy na kation N-butylo-N-etylopirolidyniowy [7].



Rysunek 5. Schemat syntezy cieczy jonowej o kationie N-butylo-N-etylopirolidyniowym [7]

Dla otrzymanej cieczy jonowej sporządzono 4 różne roztwory 0,1M, 0,2M, 0,3M oraz 0,4M. Badana ciecz jonowa oraz jej roztwory zostały badane pod kontem przewodności i jej stabilności elektrochemicznej.



Rysunek 6. Przewodność cieczy jonowej [opracowanie własne na podstawie [7]]

Otrzymana ciecz jonowa charakteryzuje się bardzo wysoką przewodnością na poziomie 2,1 mS/cm jak również jej roztwory nie posiadają dużo niższej wartości. Wprowadzenie ich w postaci roztworu spowoduje obniżenie jej lepkości i poprawę pojemności otrzymanej baterii. Również należy zwrócić uwagę na bardzo wysoka stabilność termiczną otrzymanych cieczy jonowych. Czysta ciecz jonowa jest stabilna aż do temperatury 367,8°C. Natomiast pojemność otrzymanej baterii wynosi 100 mAh/g, wartość ta utrzymuje się przez 20 cykli ładowania-rozładowania i nie ulega on zmniejszeniu dlatego można uważać, że trwałość takich baterii jest znacznie dłuższa niż standardowych baterii litowo-jonowych, których żywotność ogranicza się do 1200 cykli [7].

Z kolei inni badacze skupili się na bardzo małej cząsteczce, w której znajduje się ugrupowanie metoksyetylowe. Badacze również brali pod uwagę zastosowanie innego anionu i do badań wykorzystano dwie różne cieczy jonowe DEME-TFSI oraz DEME-BF₄.

Rysunek 7. Struktury cieczy jonowych DEME- BF_4 oraz DEME-TFSI [8]

Otrzymane cieczy jonowe posiadają szeroki zakres temperaturowy, w których są w postaci ciekłej. Porównując przewodnictwo dla obu tych cieczy jonowych DEME- BF_4 oraz DEME-TFSI, które wynoszą odpowiednio 4,8 i 3,5 mS/cm można twierdzić, że pierwsza z tych cieczy jonowych jest dużo lepsza pod kątem zastosowania jako elektrolit w bateriach. Podaną ciecz jonową DEME- BF_4 badano pod kątem pojemności elektrycznej w różnych temperaturach, dzięki czemu można było określić ich przynależność jako elektrolity do baterii oraz ich stabilność termiczną [8].

Tabela 3. Pojemność elektryczna baterii w zależności od temperatury

Zmierzona temperatura, °C	Elektrolity		
	DEME- BF_4	Emim- BF_4	1M TEA- BF_4
	Pojemność elektryczna, mAh		
25	0,985	0,905	0,983
40	0,960	0,847	0,901
70	0,889	0,609	0,687
100	0,785	-	0,400
130	0,587	-	
150	0,337	-	

Źródło: [8]

Z powyższej tabeli wynika, że stosowana ciecz DEME- BF_4 wykazuje najwyższą pojemność w porównaniu do standardowo stosowanych cieczy jonowych opisanych w literaturze. Stosowana ciecz jonowa posiada również bardzo wysoka stabilność. Ciecze te można stosować do temperatury 150 °C, gdzie standardowe cieczy jonowe wykazują stabilność do zaledwie 100 °C. Przeprowadzono również badania dotyczące stabilności w trakcie ładowania i rozładowania. Zastosowana ciecz jonowa wykazuje nieznaczny spadek pojemności po 500 cyklach do 90% początkowej wartości. Wartość ta pokazuje wysoki potencjał aplikacyjny stosowanej cieczy jonowej, gdyż może ona być stosowana przez długi czas z wysoką wydajnością [8].

Wiele badaczy stara się zastosować ciecze jonowe jako elektrolity lub elektrody w bateriach, poniżej zestawiono przykłady kolejnych zastosowań [9].

Tabela 4. Przykłady zastosowań cieczy jonowych w bateriach

System elektrochemiczny	Ciecz jonowa + dodatki	Literatura
Li/LiMn ₂ O ₄	[Me ₃ HexN ⁺][NTf ₂ ⁻]	[10]
Li/LiCoO ₂	[EtMeIm ⁺][NTf ₂ ⁻], [MePrPip ⁺][NTf ₂ ⁻], [MePrPy ⁺][NTf ₂ ⁻], [Me ₃ PrN ⁺][NTf ₂ ⁻]	[11]
Li/LiCoO ₂	[Me ₂ PrIm ⁺][NTf ₂ ⁻]	[12]
Li/LiCoO ₂	[Et ₂ MeMeON ⁺][NTf ₂ ⁻]	[13]
Al/N	[EtMeIm ⁺][AlCl ₄ ⁻] + LiCl + SOCl ₂	[14]

Źródło: [9]

Powyższe przykłady pokazują jak wiele badań jest prowadzonych na temat zastosowań cieczy jonowych w bateriach. W powyższych badaniach otrzymano bardzo obiecujące rezultaty. Najlepsze układy wykazywały wysoką aktywność nawet po 1000 cyklach ładowania-rozładowania. W jednym z przypadków zastosowanie cieczy jonowej imidku N,N-dietylo-N-metylo-N(2-metoksyetylo)amoniowego pozwoliło na osiągnięcie ogromnej wartości pojemności rzędu 145 mAh/g a po kolejnych 100 cyklach ładowania wartość ta wynosiła nadal aż 118 mAh/g [9]. Powyższe badania potwierdzają wysoki potencjał cieczy jonowych jako materiały do budowy nowych wysoce pojemnych baterii. Aplikacji dotyczącej zastosowania nowych baterii możemy doczekać się już niedługo, gdyż obserwuje się ciągły wzrost zgłoszeń patentowych i publikacji na ten temat.

Literatura

1. Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D.: Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review, Royal Society of Chemistry, (Ramat-Gan) 2011.
2. Grosjeana C., Mirandaa P. H., Perrina M., Poggi P.: Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry, Elsevier, (Le Bourget-du-Lac), 2012.
3. Deng D.: Li-ion batteries: basics, progress, and challenges, Royal Society of Chemistry, (Detroit), 2015.
4. Gruber P., Medina P.: Global lithium availability: a constraint for electric vehicles?, University of Michigan, (Michigan) 2010.
5. Clarke G. M., Harben P. W.: Lithium availability WallMap, LAW[®], (Ann Arbor) 2008.
6. Latos P., Boncel S., Chrobok A.: Katalizatory heterogeniczne na bazie nanostruktur węglowych w modelowych procesach chemicznych, Sigma-not, (Gliwice) 2016.

7. Fernicola A., Croce F., Scrosati B., Watanabe T., Ohno H.: LiTFSI-BEPyTFSI as an improved ionic liquid electrolyte for rechargeable lithium batteries, Elsevier, (Rzym) 2007.
8. Sato T., Masuda G., Takagi K.: Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications, Elsevier, (Chiba) 2004.
9. Lewandowski A., Swiderska-Mocek A.: Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies, Elsevier, (Poznań), 2009.
10. Zheng H., Zhang H., Fu Y., Abe T., Ogumi Z.: Temperature effects on the electrochemical behavior of spinel LiMn_2O_4 in quaternary ammonium-based ionic liquid electrolyte, ACS Publications, (Xinxiang) 2005.
11. Sakaebe H., Matsumoto H.: N-Methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PP13-TFSI) – novel electrolyte base for Li battery, Elsevier, (Osaka) 2003.
12. Seki S., Ohno Y., Kobayashi Y., Miyashiro H., Usami A., Mita Y., Tokuda H., Watanabe M., Hayamizu K., Tsuzuki S., Hattori M., Terada N.: Charge/discharge performances of glyme–lithium salt equimolar complex electrolyte for lithium secondary batteries, Elsevier, (Tokio) 2007.
13. Seki S., Kobayashi Y., Miyashiro H., Ohno Y., Usami A., Mita Y., Watanabe M., Terada N.: Highly reversible lithium metal secondary battery using a room temperature ionic liquid/lithium salt mixture and a surface-coated cathode active material, Royal Society of Chemistry, (Komae) 2006.
14. Ui K., Yamamoto K., Ishikawa K., Minami T., Takeuchi K., Itagaki M., Watanabe K., Koura N.: Development of non-flammable lithium secondary battery with room-temperature ionic liquid electrolyte: Performance of electroplated Al film negative electrode, Elsevier, (Kioto) 2008.

Ciecze jonowe jako materiały to wytwarzania wysoce pojemnych baterii

Słowa kluczowe: Ciecze jonowe, baterie, lit.

Streszczenie: W ostatnich latach obserwuje się wzrost liczby samochodów na świecie generujących duże ilości spalin i zanieczyszczeń. Badacze oraz wielkie koncerny starają się produkować auta zasilane głównie przez energie elektryczną. Natomiast obecna technologia nie pozwala na produkcje wysoce wydajnych akumulatorów i pozwalają one wyłącznie na przemierzeniu dystansu niespełna 200 km przy jednym ładowaniu. Biorąc pod uwagę ograniczone zasoby litu, który jest wykorzystywany do produkcji akumulatorów szuka się ciągle nowych ścieżek produkcji nowych, ekologicznych oraz wysoce efektywnych akumulatorów. Z pomocą przychodzą ciecze jonowe, które po odpowiedniej modyfikacji mogą wykazywać wysokie pojemności elektryczne, dzięki czemu są potencjalnym materiałem przyszłości do wykorzystania ich jako materiały do produkcji nowych baterii. Szerokie spektrum tych związków uniezależni ich cenę wyłącznie od jednego surowca.

Ionic liquids as materials for the production of capacitive batteries

Keywords: Ionic liquids, batteries, lithium.

Abstract: In recent years, there has been an increase in the number of cars in the world that generate large amounts of fumes and pollution. Researchers and large concerns are trying to produce cars powered mainly by electric energy. However, the current technology does not allow the production of highly efficient batteries and they allow only to travel a distance of less than 200km with a single charge. Considering the limited resources of lithium, which is used for the production of batteries, new production paths for new, ecological and highly efficient batteries are constantly being sought. The ionic liquids that, after appropriate modification, can exhibit high energy capacities, help them to be the potential material of the future to use as materials for the production of new batteries. A wide spectrum of these compounds will make their price independent of one raw material.

Julian Malaka¹

Koncepcja nowego typu bezstopniowej przekładni rowerowej

1. Wprowadzenie

Wysoka popularność roweru jako urządzenia treningowego lub rehabilitacyjnego czy jako ekologicznego i zdrowego środka transportu sprawia, że jego budowa jest ciągle udoskonalana. Powstają nowe rozwiązania zwiększające możliwości jednoślada, wygodę jego użytkowania, pozwalające na monitorowanie oraz regulację parametrów jezdnych pojazdu, jak i fizjologicznych jego użytkownika. Najczęściej w profesjonalnych zastosowaniach (choć zaczyna to również dotyczyć tych amatorskich) klasyczny, w pełni mechaniczny, rower zastępuje się urządzeniami elektromechanicznym. Wiąże się to z większą precyzją i łatwością dostosowania jednoślada do warunków jazdy, preferencji rowerzysty bądź do programu treningu. Przykładami stosowanych układów elektromechanicznych mogą być elektronicznie sterowane przerzutki lub wspomaganie napędu nożnego silnikiem elektrycznym. Podobnych rozwiązań użyto do opracowania sposobów automatycznej regulacji tętna rowerzysty przez wpływanie na obciążenie podczas pedałowania [1, 2]. Wyposażenie roweru w dodatkowy napęd, wymagający zasilania, a co za tym gromadzenia energii, może być problematyczne i kosztowne. Lepszym wyborem wydaje się użycie przekładni mechatronicznej, będącej urządzeniem bardziej kompaktowym, której obsługa jest znacznie mniej energochłonna. Do uzyskania odpowiedniej dokładności i płynności sterowania konieczna jest bezstopniowa zmiana przełożenia. Stosowane dotąd w kolarstwie mechanizmy bazujące na zjawisku tarcia mają wady, ponieważ w ich przypadku może dochodzić do poślizgu, co zmniejsza sprawność i powoduje szybkie zużywanie się powierzchni trących [3÷6]. Za bezstopniowe uznawane są czasem przekładnie o wielu stopniach przełożenia, w których przełączenie pomiędzy sąsiadującymi stopniami powoduje niewielką zmianę przełożenia. W takim przypadku na poszczególne stopnie przypadają np. rzędy zębów ułożonych w okręgi o określonych średnicach, albo inne części pozwalające na przeniesienie napędu z danym przełożeniem, których liczba wzrasta wraz ze wzrostem zakresu i dokładności regulacji. Rozwiązania te wymagają zatem często stosowania wieloelementowych, skomplikowanych układów. Przekładniom rowerowym o bezstopniowej zmianie przełożenia stawiane są wymagania kompaktowości, niskich oporów ruchu, wysokiej sprawności, szerokiego zakresu dokładnej

¹ Julian.Malaka@polsl.pl, Instytut Automatykacji Procesów Technologicznych i Zintegrowanych Systemów Wytwarzania, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://cim.polsl.pl/>

i szybkiej regulacji oraz niewielkiego zapotrzebowania na energię konieczną do sterowania [3, 4]. Zestawienie wszystkich wymienionych cech nie występuje w obecnie stosowanych układach. Istnieje zatem potrzeba poszukiwania i badania nowych rozwiązań, które pomogłyby usprawnić proces bezstopniowej regulacji przełożenia.

Celem badań jest zmniejszenie niewiedzy w obszarze inżynierii mechanicznej, w szczególności w zakresie konstruowania układów napędowych, przez weryfikację przyjętej hipotezy: „bezstopniowa zmiana przełożenia w rowerze jest możliwa dzięki zastosowaniu metod mechanicznych ze sprzężeniem kształtowym”. Przedstawione przypuszczenie zostało poczynione na podstawie wyników badań wstępnych. W ich trakcie opracowano nowatorską metodę regulacji przełożenia w sposób ciągły. Poddano analizie robocze koncepcje struktury i sposobu działania rozważanego urządzenia. Proponowany układ jest niekonwencjonalnym połączeniem kilku znanych mechanizmów, a przeprowadzone rozważania dają obiecujące rezultaty. Wiedza, jaka dzięki temu została odkryta, może stanowić podstawę nowego kierunku działań rozwojowych i wdrożeniowych w dziedzinie techniki napędowej.

2. Materiały i metody badawcze

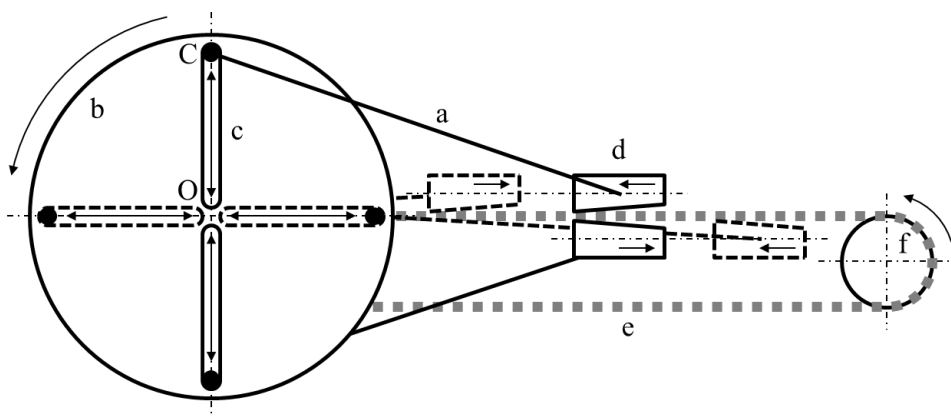
Przedstawione w artykule badania dotyczą sposobu ciągłej zmiany przełożenia, jak i mechanizmu, który ma to umożliwić. Zidentyfikowane problemy oraz wstępne pomysły na ich rozwiązanie wynikają z procesu koncipowania metodami heurystycznymi, takimi jak analiza morfologiczna czy metoda sugerowania. Ich użycie jest planowane również w dalszych etapach pracy, by rozwijać lub zmieniać kierunki poszukiwań i reagować na ewentualne rozbieżności z oczekiwaniami lub inne komplikacje. Synteza wiedzy także stanowi istotny element prowadzonych rozważań. W kwestii budowy i eksploatacji rozpatrywanego urządzenia założono, że osiągnięcie rezultatów, których dotyczy stawiana hipoteza, możliwe jest przez połączenie zjawisk występujących w różnych typach przekładni konwencjonalnych. Zastosowanie proponowanego podejścia i użycie istniejących rozwiązań w nowatorski sposób oraz analiza rezultatu takich działań ma docelowo skutkować odkryciem nowych faktów w zakresie bezstopniowej regulacji przełożenia.

Podstawą wnioskowania na temat cech układu bezstopniowej regulacji przełożenia jest analiza jego modelu fenomenologicznego. Na bazie schematów poglądowych oraz opisów matematycznych można rozpatrywać przydatność różnych koncepcji mechanizmu w realizacji omawianego zjawiska [7, 8]. Parametry działania rozważanego układu można zgrubnie określić przez wykonanie odpowiednich obliczeń. W rezultacie pozwala to na wstępne oszacowanie cech opracowanej metody ciągłej zmiany przełożenia.

W zakresie postaci konstrukcyjnej urządzenia przewiduje się możliwości adaptacji istniejących rozwiązań do nowych okoliczności, wynikających z przyjętej koncepcji. W odniesieniu do analizowanego przypadku konieczne są

zatem zidentyfikowanie i zbadanie relacji kinematycznych oraz dynamicznych, które mogłyby wystąpić w danej kombinacji.

Rozważania nad poruszaniem zagadnieniem doprowadziły do opracowania zarysu nowatorskiego sposobu mechanicznej zmiany przełożenia w sposób ciągły. Sformułowano koncepcję postaci konstrukcyjnej urządzenia, mającego umożliwić realizację proponowanej metody. Bazuje ona na połączeniu kilku znanych rozwiązań, w którym pewne elementy działają w niekonwencjonalny sposób. W rozpatrywanym układzie występuje między innymi ciągnowa przekładnia z elastycznym pasem zębatym. Jej koła można określić jako bierne, gdyż na żadne z nich nie oddziałuje bezpośrednio moment wejściowy, natomiast z jednego z nich odbierany jest moment na wyjściu. Koło czynne jest osobnym elementem, niewchodzącym w bezpośredni kontakt z cięgnem. Przeniesienie napędu umożliwiają mechanizmy korbowo-wodzikowe, mechanizmy zapadkowe i prowadnice liniowe. Korbówód (a) z jednej strony połączony jest z kołem czynnym (b) w miejscu znajdującym się pomiędzy środkiem obrotu (O) i obwodem koła (C). Przez prowadzenie punktu jego zaczepienia wzdłuż linii środek-obwód (O-C) wpływa się na długość (c) korby. Pozwala to sterować wartością amplitudy ruchu liniowego wodzika (d) przy niezmiennym okresie jego wychyleń, wywołując zmiany rozwijanej prędkości liniowej [7]. Druga strona korbowodu porusza się wzdłuż linii cięgna (e). Dzięki zastosowaniu mechanizmu zapadkowego wodzik może zazębiać się z pasem i ciągnąć go tylko podczas względnego ruchu tych elementów z określonym zwrotem [6]. Dochodzi wtedy do sprzężenia kształtowego pomiędzy tymi dwoma elementami.

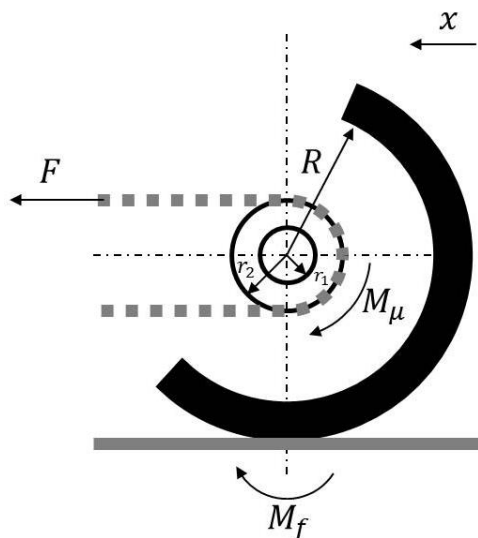


Rysunek 1. Schemat rozpatrywanego układu [Opracowanie własne]

Napędzane w ten sposób cięgno cechuje się fluktuacjami prędkości liniowej z uwagi na charakterystykę przemieszczania się wodzika [7]. Przyjęto, że w układzie występuje wiele mechanizmów korbowo wodzikowych, które różnią się fazą oscylacji. W danej chwili pas może być ciągnięty przez najszybciej poruszający się w wodzik, podczas gdy pozostałe wykonują ruch jałowy w wyniku pracy zapadek. Pozwala to zmniejszyć odchyłki prędkości

liniowej elementów oddziałujących na cięgno od wartości amplitudy korby. Prędkość obrotowa biernego (odbiorczego) koła (f) zależy zatem od niezmienniej wartości jego promienia i regulowanej wartości prędkości liniowej pasa.

Podczas jazdy na rowerze występują opory ruchu. W modelowaniu działania rozpatrywanej przekładni uwzględniono tarcie łożyskowe i tarcie toczne kół pojazdu. Są to siły zwrócone przeciwnie do siły napędowej, która przyłożona jest do pasa zębatego. Układ sił działających na pas przedstawiono na rysunku.



Rysunek 2. Schemat sił w rozważanym układzie [Opracowanie własne]

Dynamiczne równanie ruchu pasa przyjmuje postać

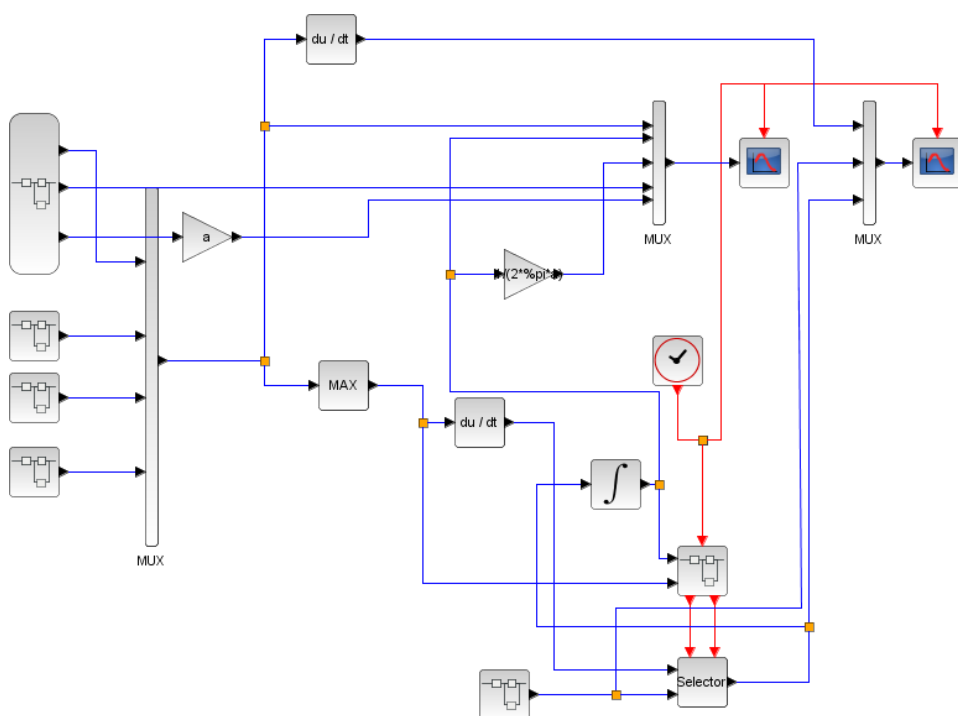
$$m_{pred} \ddot{x}_p = F - \frac{M_\mu}{r_1} - \frac{M_f}{R + r_1} = F - \frac{\mu m g r_2}{r_1} - \frac{f m g}{R + r_1}, \quad (1)$$

gdzie: m_{pred} – masa zredukowana do cięgna [kg], m – masa spoczywająca na kołach roweru [kg], $\ddot{x}_p$ – przyspieszenie pasa zębatego $\left[\frac{m}{s^2}\right]$, F – siła ciągnąca pas [N], M_μ – moment tarcia łożyskowego [Nm], r_1 – promień korby [m], M_f – moment tarcia tocznego [Nm], R – promień koła roweru [m], μ –

współczynnik tarcia łożyskowego, g – przyspieszenie ziemskie $\left[\frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right]$, r_2 – promień otworu łożyska $[\text{m}]$, f – współczynnik tarcia tocznego $[\text{m}]$.

Podczas analizy działania przekładni przyjęto, że w układzie napędowym koło czynne, a z nim wszystkie wodziki poruszają się w określony sposób, niezależnie od sił zewnętrznych. Gdy wodzik zazębia się z pasem ich ruch synchronizuje się, co oznacza, że przyspieszenie cięgna jest wtedy równe przyspieszeniu wodzika. Dzieje się tak, jeśli chwilowa prędkość pasa jest niższa od prędkości wodzika. Przez zmianę kierunku ruchu wodzika jego prędkość względem pasa zmienia zwrot. Dzięki mechanizmowi zapadkowemu pas przestaje być ciągnięty ($F = 0$). Cięgno, wraz z całą zredukowaną do niego masą, zaczyna tracić prędkość z powodu oporów ruchu, uwzględnionych w równaniu dynamicznym (1). Cykl napędowy powtarza się przy ponownym spadku wartości prędkości pasa poniżej wartości prędkości wodzika. Wartości przyspieszenia pasa określają równania (2).

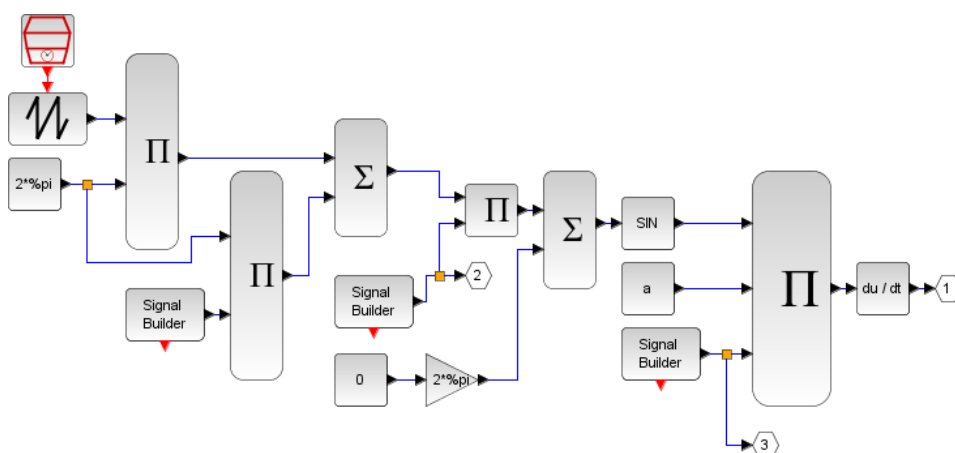
$$\begin{cases} \ddot{x}_p = \ddot{x}_w & \text{gdy } \dot{x}_p < \dot{x}_w \\ \ddot{x}_B = -\frac{\mu m g r_2}{r_1 m_{Pred}} - \frac{f m g}{(R + r_1) m_{Pred}} & \text{gdy } \dot{x}_p \geq \dot{x}_w \end{cases} \quad (2)$$



Rysunek 3. Schemat obliczeniowy w aplikacji Scilab Xcos [Opracowanie własne]

Weryfikację słuszności obranej koncepcji przeprowadzono na podstawie wyników analizy kinematycznej i dynamicznej rozpatrywanego układu mechanicznego. W oprogramowaniu Scilab utworzono model przekładni. Skorzystano z narzędzia Xcos, które umożliwia definiowanie relacji pomiędzy poszczególnymi zmiennymi i stałymi liczbowymi oraz wykonywanie na nich operacji matematycznych przez tworzenie schematów graficznych. W środowisku tym do obliczania wyniku całkowania używane są metody numeryczne, m.in. algorytm Rungego-Kutty 4(5) [9]. Główny schemat obliczeniowy, w którym generowane są przebiegi wielkości wyjściowych w analizowanym układzie, przedstawiono na rysunku 3.

Na rysunku 3 widoczne są rozpoznawalne elementy reprezentujące operacje obliczeniowe, jak również bloki definiowanych przez użytkownika podukładów. Najważniejszymi z tych ostatnich są cztery wejściowe generatory przebiegów sinusoidalnych, stanowiące źródła chwilowych wartości prędkości liniowej wodzików poruszających się wzdłuż pasa. Z jednego z nich dodatkowo odczytywana jest informacja o prędkości koła czynnego oraz o nastawie przekładni. Jego strukturę wewnętrzną ukazano na rysunku 4.

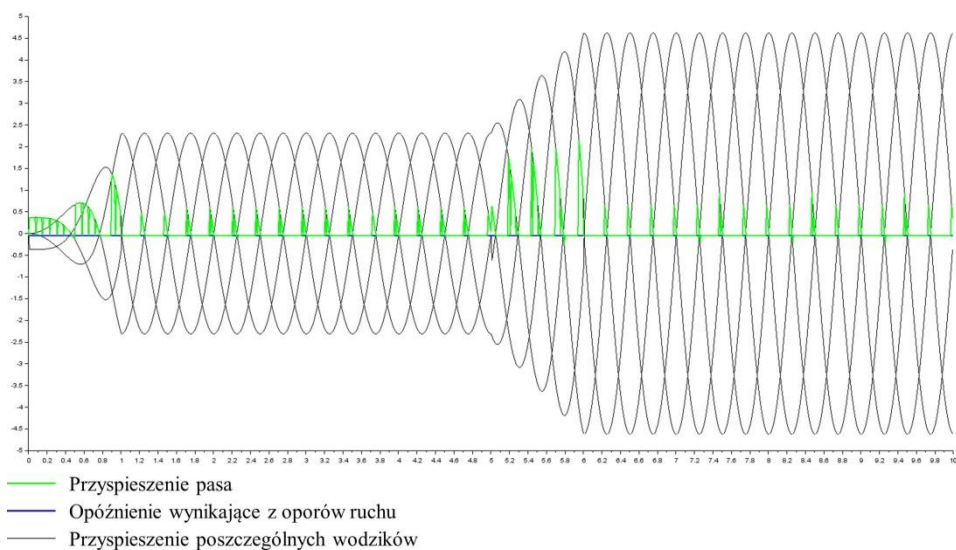


Rysunek 4. Schemat podukładu do generowania przebiegu prędkości liniowej wodzika w aplikacji Scilab Xcos [Opracowanie własne]

Pozostałe niestandardowe bloki służą do obliczenia oporów ruchu (wartość stała w całym czasie symulacji) oraz do sprawdzania spełnienia warunku kontaktu pomiędzy wozikiem i cięgnem. Na tej podstawie wybierane jest źródło przyspieszenia pasa.

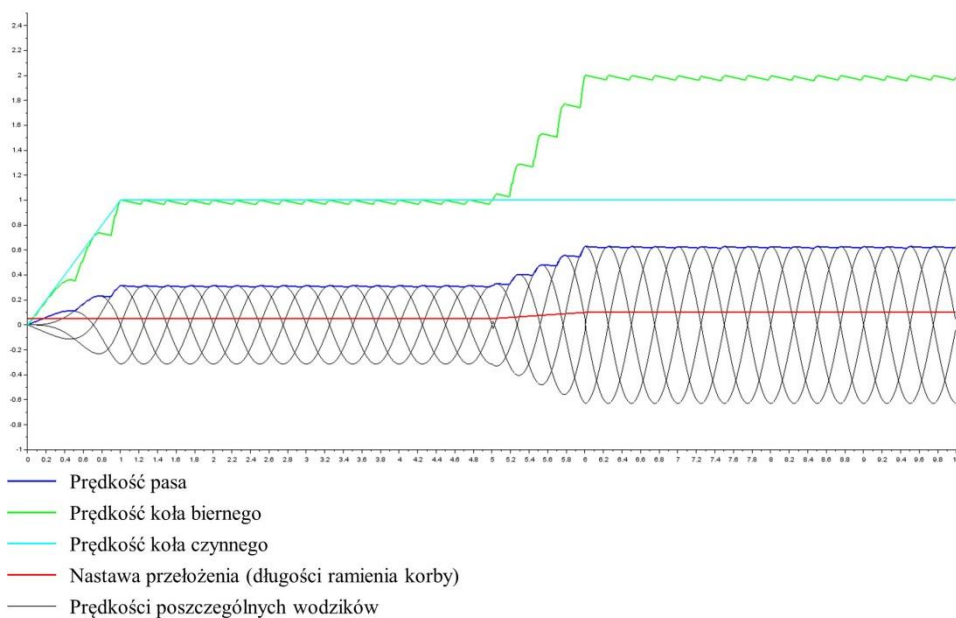
3. Wyniki badań

Na rysunku 5 ukazano przebieg wartości przyspieszenia poszczególnych elementów podczas symulacji pracy przekładni. Koło czynne rozpędza się od 0 do $1 \frac{\text{obr}}{\text{s}}$ w czasie 1s, natomiast nastawa przełożenia (promienia korby mechanizmów korbowo-wodzikowych) zmienia się w połowie czasu symulacji.



Rysunek 5. Przyspieszenie poszczególnych elementów w rozważanym układzie
[Opracowanie własne]

Prędkość liniową pasa można wyznaczyć całkując równania opisujące jego przyspieszenie.



Rysunek 6. Prędkość poszczególnych elementów w rozważanym układzie [Opracowanie własne]

W pierwszej części symulacji nastawa sprawia, że korba i koło odbiorcze mają te same promienie (stąd podobieństwo ich prędkości obrotowych). Na rysunku 6

przedstawiono przebieg wartości prędkości poszczególnych elementów w trakcie działania urządzenia.

4. Dyskusja i wnioski

Z wyników badań wynika, że istnieje sposób mechanicznej bezstopniowej zmiany przełożenia, bez stosowania sprzężenia ciernego – w przeciwieństwie do klasycznych CVT. Dowiedziono tego na podstawie analizy mechanizmu, będącego autorskim rozwiązaniem. Proponowana metoda sterowania przełożeniem skutkuje uzyskaniem wyjściowej prędkości obrotowej zbliżonej do oczekiwanej, z możliwością jej regulacji w określonym zakresie. Potwierdzono przez to stawianą hipotezę. Przedmiotem dalszych rozważań będzie możliwość implementacji opracowanego rozwiązania w układzie napędowym roweru. Obecny problemem jest odpowiednie skonstruowanie całego mechanizmu, pozwalające fizycznie zrealizować opisane procesy przeniesienia ruchu oraz zmiany długości korby.

Podjęte działania doprowadziły do poszerzenia wiedzy, będącej podstawą procesu tworzenia i analizowania nowych rozwiązań. Możliwe jest zmniejszenie ryzyka błędów i wyboru niewłaściwych kierunków przyszłych poszukiwań. W wyniku rozwoju kolarstwa nieustannie pojawiają się kolejne potrzeby i problemy dotyczące napędu rowerowego. Wymaga się określonej funkcjonalności, przy ograniczeniu gabarytów, masy czy zużycia energii [3, 4]. Obecnie szczególną uwagę zwraca się na energooszczędność i ekologiczność. Opracowana metoda może okazać się bardzo pomocna w dążeniu do uzyskania pożądanych cech. W zakresie bezstopniowej regulacji przełożenia rezultat rozważań ma inspirować do prac stosowanych i wdrożeniowych. Dostrzega się duży potencjał implementacji proponowanej metody w urządzeniach mechatronicznych.

Literatura

1. Giani P., Corno M., Tanelli M., Savaresi S. M., Cyclist Heart Rate Control via a Continuously Varying Transmission, IFAC Proceedings Volumes, Volume 47, Issue 3, 2014, 912-917.
2. Meyera D., Zhangb W., Tomizukab M., Sennera V., Heart rate regulation with different heart rate reference profiles for electric bicycle riders, Procedia Manufacturing, Volume 3, 2015, 4213-4220.
3. Goszczak J., Radzymiński B., Przekładnie o bezstopniowej zmianie przełożenia : CVT, Autobusy : technika, eksploatacja, systemy transportowe, r. 19, nr 6, 2018, 447-451.
4. Grzeżożek W., Przekładnie o ciągłej zmianie przełożenia (CVT) w układach napędowych pojazdów, Wydawnictwo PK, Kraków, 2011.
5. Koziarski C., Bezstopniowe przekładnie cierne : ciągła regulacja przełożenia za pomocą tarcia tocznego, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2001.
6. Rutkowski A., Części maszyn, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 2012.

7. Oleksiuk W., Paprocki K., Konstrukcja mechanicznych zespołów sprzętu elektronicznego, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa, 1997.
8. Dietrych J., System i konstrukcja, Wydaw. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1985.
9. Dokumentacja programu Scilab.

Koncepcja nowego typu bezstopniowej przekładni rowerowej

Słowa kluczowe: CVT, rower, mechatronika, modelowanie, symulacja

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki rozważań nad nowym sposobem bezstopniowej zmiany przełożenia w rowerze. Zaproponowano teoretyczne rozwiązanie problemu, ukazując podstawy działania zaprojektowanego mechanizmu. Przyjęto hipotezę, że dzięki jego zastosowaniu uzyska się oczekiwany rezultat, zapewniając wysoką sprawność, duży zakres regulacji oraz szybkość i płynność pracy. W publikacji opisano prowadzone badania, obejmujące m.in. opracowanie konstrukcji oraz testy przekładni, mające doprowadzić do weryfikacji stawianej hipotezy. W pracy bazowano na modelu fenomenologicznym, zawierającym matematyczny opis kinematyki oraz dynamiki rozpatrywanego układu. Na tej podstawie oszacowano przydatność proponowanego rozwiązania w zapewnieniu bezstopniowej regulacji przełożenia w napędzie roweru.

Concept of new type of continuously variable transmission for bicycle

Keywords: CVT, bicycle, mechatronics, modelling, simulation

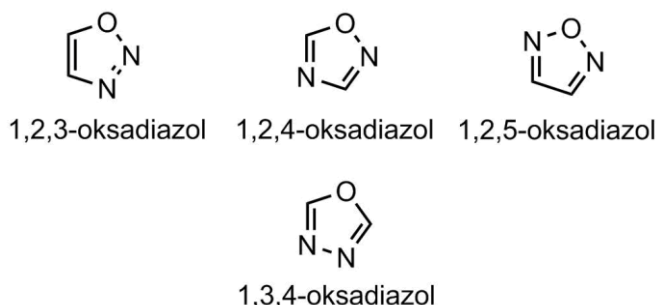
Abstract: The paper presents the results of considerations on a new way of stepless change of the ratio in the bicycle. A theoretical solution to the problem has been proposed, presenting the basics of the designed mechanism. It has been assumed that its application will allow to achieve the expected result, ensuring high efficiency, wide range of regulation, as well as the swiftness and smoothness of work. The publication describes the conducted research, including, among others, the development of the structure and the analysis of the transmission mechanism. These activities have led to the verification of the hypothesis. The work has been based on the phenomenological model containing the mathematical description of the kinematics and dynamics of the system under consideration. On this basis, the usefulness of the proposed solution in ensuring the stepless adjustment of the transmission ratio has been assessed.

Monika Olesiejuk¹, Marcin Łuczyński², Agnieszka Kudelko³

Badania nad syntezą pochodnych 2-amino-1,3,4-oksadiazolu i 2-amino-1,3,4-tiadiazolu jako potencjalnych prekursorów barwników azowych

1. Oksadiazole

Oksadiazole należą do grupy organicznych związków chemicznych, które zbudowane są z pięciocząłowego pierścienia heterocyklicznego, posiadającego charakter aromatyczny. Częsteczka ta zawiera w swej budowie atom tlenu oraz dwa atomy azotu. Wśród izomerów oksadiazolu wyróżnić można: 1,2,3-oksadiazol, 1,2,4-oksadiazol, 1,2,5-oksadiazol i 1,3,4-oksadiazol (Schemat 1) [1].



Schemat 1. Izomery oksadiazolu [Opracowanie własne na podstawie [1]]

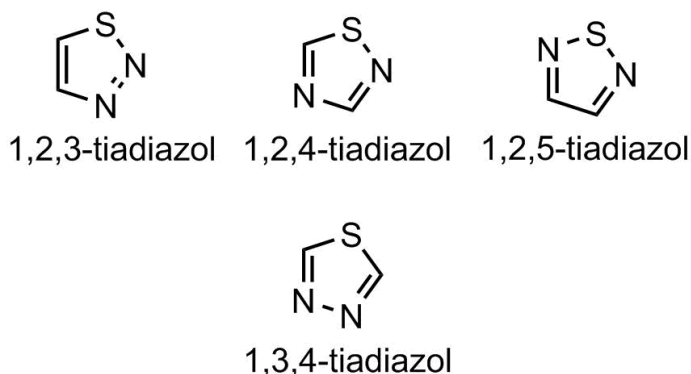
2. Tiadiazole

Tiadiazole podobnie jak omawiane wcześniej układy oksadiazolowe zbudowane są również z pięciocząłowego pierścienia aromatycznego, który zawiera odpowiednio jeden atom siarki i dwa atomy azotu w różnym położeniu. W zależności od względnych pozycji heteroatomów wyróżnić można cztery możliwe kombinacje, które są izomerami strukturalnymi. Są to odpowiednio 1,2,3-tiadiazol, 1,2,4-tiadiazol, 1,2,5-tiadiazol, 1,3,4-tiadiazol (Schemat 2).

¹Monika.Olesiejuk.polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://techorg.polsl.pl>

²marcluc602@student.polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://techorg.polsl.pl>

³Agnieszka.Kudelko@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://techorg.polsl.pl>



Schemat 2. Izomery tiadiazolu [Opracowanie własne na podstawie [2]]

Proste pochodne tiadiazoli są bardzo rzadko syntezowane ponieważ nie mają szczególniejszego zastosowania, natomiast bardziej rozbudowane pochodne posiadające w swojej budowie podstawowy motyw strukturalny tiadiazolu posiadają wiele cennych właściwości i są stosowane w wielu dziedzinach [2].

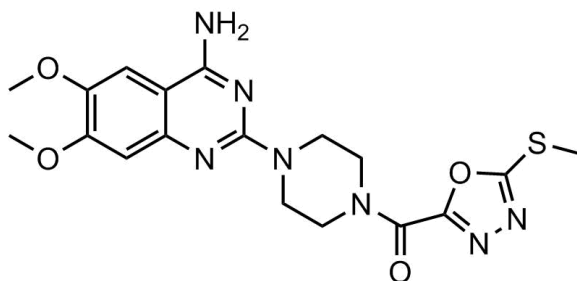
3. Zastosowanie

Oksadiazole i tiadiazole posiadają wiele ciekawych właściwości. Znajdują one zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, medycynie i rolnictwie. Wiele cząsteczek, w skład których wchodzi struktura oksa- lub tiadiazolu znalazło zastosowanie w lecznictwie. Wyróżnić tu można ugrupowania wykazujące działanie obniżające ciśnienie krwi, przeciwwirusowe, czy też przeciwnowotworowe. Związki te stosowane są także w rolnictwie jako insektycydy, fungicydy lub herbicydy. Tytułowe związki znaleźć można również w inżynierii materiałowej jako polimery termoizolacyjne, środki pianotwórcze i rozjaśniacze optyczne. Ze względu na swoją budowę oraz sprzężony układ π -elektronowy znajdują zastosowanie w optoelektronice do konstrukcji organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED) a także jako scyntylatory. Kolejną gałęzią przemysłu, w której znaleźć można zarówno oksadiazole jak i tiadiazole jest metalurgia. Związki te używane są głównie jako środki antykorozyjne. Tiadiazole mogą również posłużyć jako środki przeciwzatarciowe i przeciwzużyciowe w przemyśle środków smarnych.

3.1. Medycyna

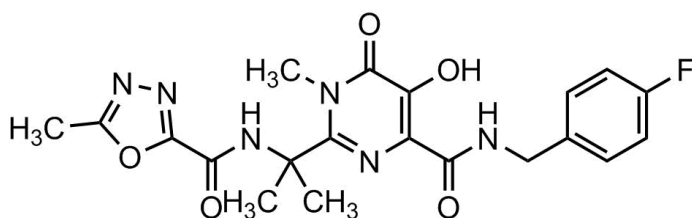
Znaną w farmacji substancją czynną wielu preparatów handlowych o działaniu obniżającym ciśnienie krwi jest *Tiodazosyna*. Cząsteczka zbudowana jest między innymi z jednostki chinazolinowej oraz pochodnej 1,3,4-oksadiazolu. Substancja ta poprzez hamujące działanie na receptory α -adrenergiczne powoduje spadek ciśnienia krwi poprzez rozkurcz mięśni gładkich naczyń krwionośnych (receptor α_1 -adrenergiczny) a także zahamowanie wydzielania noradrenaliny (receptor α_2 -adrenergiczny). *Tiodazosyna* jest lekiem pierwszego rzutu w przypadku leczenia

chorób związanych z nadciśnieniem pierwotnym. Zaletą stosowania omawianego związku jest także dłuższy czas półtrwania leku w osoczu krwi względem innej cząsteczki o podobnym działaniu jakim jest *Prazosyna*. Wydłużenie czasu półtrwania powoduje dłuższe utrzymywanie się terapeutycznego stężenia leku we krwi, tym samym wydłużając działanie [3].



Schemat 3. *Tiodazosyna* [Opracowanie własne na podstawie [4]]

Innym przykładem zastosowania pochodnej 1,3,4-oksadiazolu jest lek przeciwwirusowy o nazwie *Raltegrawir* (Schemat 4). Substancja ta znalazła zastosowanie w leczeniu między innymi wirusa HIV. Cząsteczka działa jako inhibitor integrazy, czyli enzymu mogącego integrować wirusowy materiał genetyczny z ludzkimi chromosomami. Etap ten jest kluczowy w patogenezie choroby [5]. *Raltegrawir* spowodował znaczący spadek dynamiki rozwoju wirusa oraz przyspieszył rozkład. W badaniach klinicznych osiągnięto ładunek wirusa mniejszy niż 50 kopii na ml dla osób, które przyjmowały inne silne nienukleozydowe inhibitory odwrotnej transkryptazy. Z tego względu obecnie trwają badania nad zdolnością *Raltegrawiru* do działania na ukryte rezerwuary wirusów [6].

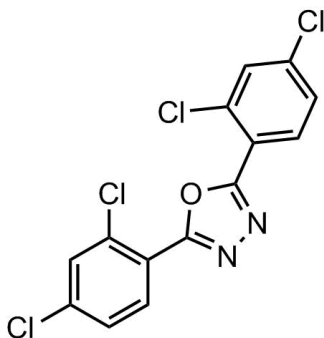


Schemat 4. *Raltegrawir* [Opracowanie własne na podstawie [7]]

3.2. Rolnictwo

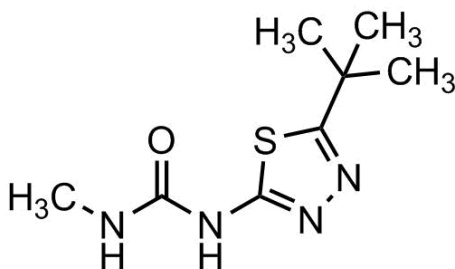
Symetryczne pochodne 2,5-bis(2,4-dichlorofenilo)-1,3,4-oksadiazolu (Schemat 5) i jego analogi są skutecznymi insektycydami działającymi przeciwko muchom domowym i motyloom. Działanie to opiera się na hamowaniu syntezy chityny [8]. Proces ten jest bardzo zbliżony do pochodnych benzoilofenylomoczników jako inhibitorów syntezy chityny. Proces hamowania syntezy chityny wytłumaczyć można poprzez interferencję z włączeniem (4C)

znakowanej *N*-acetylo-glukozaminy, która jest aktywna w procesie powstawania szkieletu zewnętrznego stawonogów. Dodatkowo DCPO oraz jego analogi spowalniają syntezę DNA i białka owadów [9].



Schemat 5. 2,5-Bis(2,4-dichlorofenylo)-1,3,4-oksadiazol (DCPO)
[Opracowanie własne na podstawie [9]]

Pochodne tiadiazolu odgrywają istotną rolę w preparatach chwastobójczych. Związki te wykazują wyraźną fitotoksyczność, gdy w pozycji 5 cząsteczki tiadiazolu znajdzie się podstawnik *tert*-butylowy. Działają one poprzez hamowanie uwalniania tlenu w procesie fotosyntezy. Herbicydy oparte na strukturze tiadiazolu posiadają szeroki zakres toksyczności dla różnego typu roślin. Porównano działanie omawianych pochodnych z innymi preparatami chwastobójczymi takimi jak: *monuorn*, *diuron*, *buturon* i *symazyna*. Badania wykazały, że aktywność wyżej wymienionych substancji jest mocno zbliżona do pochodnych tiadiazolu [10].

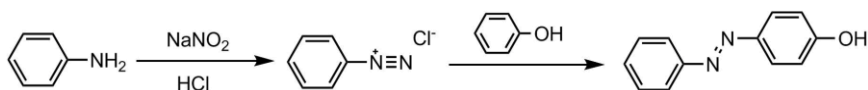


Schemat 6. 1-Metylo-3-(5-*tert*-butylo-1,3,4-tiadiazol-2-ilo)mocznik
[Opracowanie własne na podstawie [10]]

4. Barwniki azowe

Barwniki azowe to związki posiadające ugrupowanie $R-N=N-R'$, gdzie podstawnikami R i R' jest najczęściej pierścień aromatyczny. Z punktu widzenia zastosowania cząsteczki te znajdują szerokie zastosowanie przy obróbce tekstyliów czy też artykułów skórzanych. Ze względu na delokalizację elektronów związki azowe cechują się intensywnymi kolorami, przede wszystkim są to

kolory: czerwony, żółty, pomarańczowy. Częsteczki te stosowane są także jako wskaźniki kwasowo-zasadowe, np. oranż metylowy. Barwniki azowe są ciałami stałymi, najczęściej w postaci soli, gdzie składnikiem barwnym jest zazwyczaj anion. Znane są także kationowe barwniki azowe. Otrzymywanie barwników azowych opiera się głównie na sprzęganiu azowym, w którym wykorzystywana jest elektrofilowa reakcja podstawienia kationu arylodiazoniowego. Pierwszym etapem otrzymywania omawianych związków jest dwuazowanie polegające na reakcji pierwszorzędowej aminy aromatycznej z kwasem azotowym(III). W kolejnym etapie następuje sprzęganie otrzymanych wcześniej soli diazoniowych z fenolanami lub aminami zawierającymi podstawniki silnie aktywujące pierścień aromatyczny (Schemat 7) [11].



Schemat 7. Otrzymywanie barwników azowych [opracowanie własne na podstawie [11]]

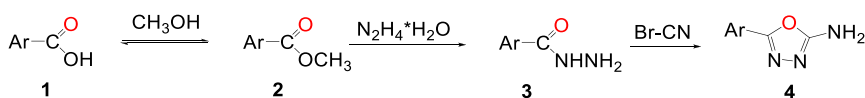
Barwniki azowe posiadają dużą stabilność chemiczną i fotolityczną. Ulegają one jednak biodegradacji pod wpływem drobnoustrojów w warunkach beztlenowych wykazując przebarwienia [12].

5. Założenia pracy

Celem pracy było zbadanie możliwości syntezy dwóch serii pochodnych heterocyklicznych: 2-amino-1,3,4-oksadiazolu (seria 1) i 2-amino-1,3,4-tiadiazolu (seria 2). Otrzymane układy poddane zostały następnie reakcji dwuazowania i sprzęgania w celu otrzymania nowych pochodnych będących barwnikami azowymi. W ramach pracy opracowano efektywne procedury wytwarzania takich związków pośrednich jak: estry, hydrazydy, chlorki kwasowe, aroilotiosemikarbazydy. Strukturę otrzymanych związków określono na podstawie analiz spektroskopowych (^1H i ^{13}C NMR, UV-VIS i IR). Parametry fizykochemiczne opisujące otrzymane związki podano w tabelach.

5.1. Otrzymywanie pochodnych 2-amino-1,3,4-oksadiazolu

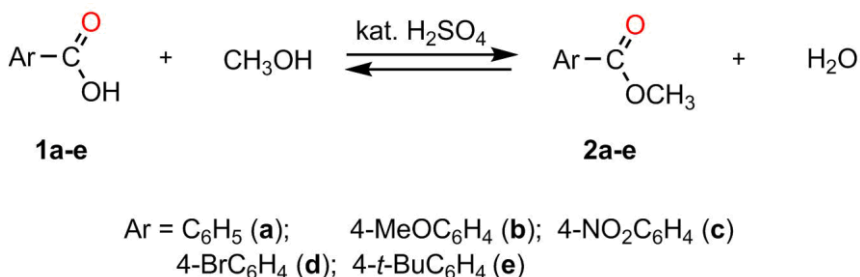
W pierwszym etapie otrzymano szereg pochodnych 1,3,4-oksadiazolu w kilkietapowej sekwencji przemian z dostępnych handlowo aromatycznych kwasów karboksylowych, wodzianu hydrazyny, metanolu i według poniższego schematu (Schemat 8).



Schemat 8. Synteza pochodnych 2-amino-1,3,4-oksadiazolu [Opracowanie własne]

5.1.1. Synteza estrów aromatycznych kwasów karboksylowych - estryfikacja

Pierwszym etapem transformacji prowadzącej do otrzymania pochodnych 2-amino-1,3,4-oksadiazolu była synteza estrów aromatycznych kwasów karboksylowych (Schemat 9).



Schemat 9. Otrzymywanie estrów aromatycznych kwasów karboksylowych [Opracowanie własne]

Do badań wybrano 5 kwasów karboksylowych: benzoesowy (**1a**), 4-metoksybenzoesowy (**1b**), 4-nitrobenzoesowy (**1c**), 4-bromobenzoesowy (**1d**) i 4-*t*-butylobenzoesowy (**1e**). Kwasy były ogrzewane z nadmiarowymi ilościami metanolu, który pełnił podwójną funkcję (reagent oraz rozpuszczalnik), w obecności katalitycznych ilości kwasu siarkowego(VI). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez kilkanaście godzin, natomiast postęp reakcji kontrolowany był za pomocą chromatografii cienkowarstwowej TLC. Produkty reakcji zostały oczyszczone za pomocą destylacji lub krystalizacji z odpowiedniego rozpuszczalnika. Wszystkie dane zostały zebrane w Tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka otrzymanych pochodnych estrów kwasów karboksylowych

Związek	Ar	Wydajność [%]	t.topn./t.wrz [°C]	R _f ^a
2a	C ₆ H ₅	82	t.wrz. [ozn.]: 197-200 t.wrz. [lit.]: 198-200 [13]	0.58
2b	4-OMeC ₆ H ₄	89	t.topn. [ozn.]: 48-50 t.topn. [lit.]: 48-50 [14]	0.60
2c	4-NO ₂ C ₆ H ₄	77	t.topn. [ozn.]: 95-97 t.topn. [lit.]: 94-96 [15]	0.65
2d	4-BrC ₆ H ₄	78	t.topn. [ozn.]: 78-80 t.topn. [lit.]: 75-78 [16]	0.60
2e	4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	98	t.wrz. [ozn.]: 100-104/20 mmHg [lit.]: 110-112/5 mmHg [17]	0.53

^aTLC, żel krzemionkowy, benzen:AcOEt (3:1;v/v)

Źródło: [Opracowanie własne]

Tabela 2. Charakterystyka spektroskopowa otrzymanych estrów

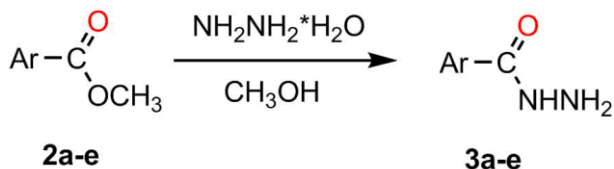
Związek	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm]
2a Ar = C ₆ H ₅ [CDCl ₃ -TMS]	3.68 (s, 3H, OCH ₃); 7.34 (m, 5H, C ₆ H ₅)	52.0 (OCH ₃); 127.1; 128.5; 129.2; 134.0; 172.0 (C=O)
2b Ar = 4-OMeC ₆ H ₄ [CDCl ₃ -TMS]	3.86 (s, 3H, OCH ₃); 3.88 (s, 3H, OCH ₃); 6.90 (d, 2H, J = 7.2 Hz, Ar: H-3, H-5); 7.98 (d, 2H, J = 7.2 Hz, Ar: H-2, H-6)	51.7 (OCH ₃); 55.2 (OCH ₃); 113.5; 122.6; 131.5; 163.2; 166.5 (C=O)
2c Ar = 4-NO ₂ C ₆ H ₄ [CDCl ₃ -TMS]	3.99 (s, 3H, OCH ₃); 8.24 (d, 2H, J = 8.4 Hz, Ar: H-3, H-5); 8.26 (d, 2H, J = 8.4 Hz, Ar: H-2, H-6)	52.8 (OCH ₃); 123.6; 130.7; 135.6; 150.6; 165.2 (C=O)
2d Ar = 4-BrC ₆ H ₄ [CDCl ₃ -TMS]	3.92 (s, 3H, OCH ₃); 7.57 (d, 2H, J = 8.8 Hz, Ar: H-3, H-5); 7.89 (d, 2H, J = 8.8 Hz, Ar: H-2, H-6)	52.1 (OCH ₃); 127.9; 129.0; 131.0; 131.6; 166.0 (C=O)
2e Ar = 4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄ [CDCl ₃ -TMS]	1.30 (s, 9H, C(CH ₃) ₃); 3.84 (s, 3H, OCH ₃); 7.54 (d, 2H, J = 6.4 Hz, Ar: H-3, H-5); 7.89 (d, 2H, J = 6.4 Hz, Ar: H-2, H-6)	30.7 (C(CH ₃) ₃); 34.8 (C(CH ₃) ₃); 51.8 (OCH ₃); 125.5; 126.8; 128.9; 156.2; 166.0 (C=O)

Źródło: [opracowanie własne]

Charakterystycznym sygnałem w widmach ^1H NMR dla estrów kwasów karboksylowych jest singlet pochodzący od grupy metoksyłowej ugrupowania estrowego $-\text{COOCH}_3$, który pojawia się przy przesunięciu chemicznym około 3.76–4.15 ppm. W przedziale 6.91–8.76 ppm znajdują się sygnały pochodzące od protonów aromatycznych. W widmach ^{13}C NMR charakterystyczne są sygnały pochodzące od atomów węgla w podstawnikach, np. 4-metoksybenzoesan metylu (**2b**) jest to sygnał z ugrupowania metoksyłowego $-\text{OCH}_3$ przy przesunięciu około 55 ppm.

5.1.2. Synteza hydrazydów aromatycznych kwasów karboksylowych - hydrazynoliza

Surowe estry aromatycznych kwasów karboksylowych zostały następnie rozpuszczone w metanolu i poddane działaniu nadmiarowych ilości wodzianu hydrazyny (Schemat 10).



Ar = C₆H₅ (**a**); 4-MeOC₆H₄ (**b**); 4-NO₂C₆H₄ (**c**)
 4-BrC₆H₄ (**d**); 4-*t*-BuC₆H₄ (**e**)

Schemat 10. Otrzymywanie hydrazydów kwasów karboksylowych [Opracowanie własne]

Mieszaninę utrzymywano w stanie łagodnego wrzenia przez kilka godzin (kontrola przy pomocy chromatografii TLC). Końcowe produkty oczyszczono za pomocą krystalizacji z odpowiednich rozpuszczalników. Dla wszystkich otrzymanych hydrazydów oznaczono temperatury topnienia i wykonano analizę chromatograficzną TLC (Tabela 3).

Tabela 3. Charakterystyka otrzymanych hydrazydów

Związek	Ar	Wydajność [%]	t. topn. [°C]	R _f ^a
3a	C ₆ H ₅	82	[ozn.]: 116-117 [lit.]: 112-114 [18]	0.50
3b	4-OMeC ₆ H ₄	89	[ozn.]: 138-140 [lit.]: 136-140 [19]	0.57
3c	4-NO ₂ C ₆ H ₄	75	[ozn.]: 216-218 [lit.]: 217-219 [20]	0.39
3d	4-BrC ₆ H ₄	77	[ozn.]: 164-165 [lit.]: 165-167 [21]	0.67
3e	4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	87	[ozn.]: 129-130 [lit.]: 117-118 [22]	0.55

^aTLC, żel krzemionkowy, MeOH:CHCl₃ (1:4;v/v)

Źródło: [Opracowanie własne]

Tabela 4. Charakterystyka spektroskopowa otrzymanych hydrazydów

Związek	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm]
3a Ar = C ₆ H ₅ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	4.49 (s, 2H, NH ₂); 7.42-7.53 (m, 3H, Ar: H-3, H-4, H-5); 7.83 (2H, d, Ar: H-2, H-6); 9.76 (s, 1H, NH)	126.9; 128.3; 131.0; 133.3; 165.8 (C=O)
3b Ar = 4-OMeC ₆ H ₄ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	3.80 (s, 3H, OCH ₃); 4.27 (br s, 2H, NH ₂); 6.98 (d, 2H, <i>J</i> = 7.2 Hz, Ar: H-3, H-5); 7.81 (2H, d, <i>J</i> = 7.2 Hz, Ar: H-2, H-6); 9.61 (s, 1H, NH)	55.3 (OCH ₃); 113.5; 125.5; 128.7; 161.4; 165.6 (C=O)
3c Ar = 4-NO ₂ C ₆ H ₄ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	4.65 (s, 2H, NH ₂); 8.06 (d, 2H, <i>J</i> = 7.2 Hz, Ar: H-3, H-5); 8.30 (2H, d, <i>J</i> = 7.2 Hz, Ar: H-2, H-6); 10.13 (s, 1H, NH)	123.5; 128.4; 138.9; 148.9; 163.9 (C=O)
3d Ar = 4-BrC ₆ H ₄ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	4.51 (s, 2H, NH ₂); 7.66 (d, 2H, <i>J</i> = 8.8 Hz, Ar: H-3, H-5); 7.76 (2H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz, Ar: H-2, H-6); 9.85 (s, 1H, NH)	124.7; 129.0; 131.3; 132.4; 164.8 (C=O)
3e Ar = 4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	1.29 (s, 9H, C(CH ₃) ₃); 4.40 (br s, 2H, NH ₂); 7.46 (d, 2H, <i>J</i> = 8.8 Hz, Ar: H-3, H-5); 7.74 (2H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz, Ar: H-2, H-6); 9.67 (s, 1H, NH)	30.9; 34.5; 124.9; 126.7; 130.5; 153.7; 165.8 (C=O)

Źródło: [Opracowanie własne]

Charakterystycznymi sygnałami w widmie ^1H NMR wszystkich hydrazydów (**3a-e**) są dwa singlety pochodzące od ugrupowania **-CO-NH-NH₂**, pojawiające się przy przesunięciu chemicznym 3.95-4.80 ppm (**NH₂**) oraz 9.40-10.13 ppm (**NH**). Pozostałe sygnały należą do protonów aromatycznych w przedziale 6.68-8.65 ppm. W widmach ^{13}C NMR analizowanych hydrazydów obecne są charakterystyczne sygnały pochodzące od grupy karbonylowej (**C=O**) występujące przy przesunięciu chemicznym w zakresie 164-167 ppm.

Tabela 5. Wyniki spektroskopii elektronowej UV-VIS oraz FT-IR otrzymanych hydrazydów

Związek	UV-Vis (MeOH) λ_{max} [nm] ($\epsilon \cdot 10^3$) [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	FT-IR [cm ⁻¹]
3a Ar = C ₆ H ₅	201.0 (14.59); 222.5 (9.63)	3299; 3195; 3014; 2878; 1660; 1604; 1557; 1487; 1447; 1344; 1118; 1004; 986; 884; 802
3b Ar = 4-OMeC ₆ H ₄	202.5 (25.21); 251.5 (13.71)	3319; 3195; 3059; 3021; 2962; 2840; 1648; 1605; 1575; 1496; 1467; 1342; 1253; 1188; 1173; 1113; 1033; 959; 836; 814

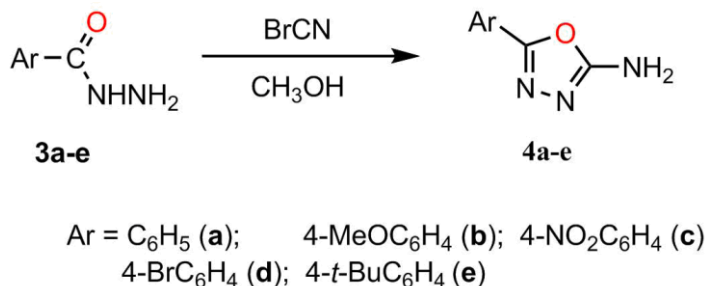
Tabela 5 cd. Wyniki spektroskopii elektronowej UV-VIS oraz FT-IR otrzymanych hydrazydów

Związek	UV-Vis (MeOH) $\lambda_{\max}$ [nm] ($\epsilon \cdot 10^3$) [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	FT-IR [cm^{-1}]
3c Ar = 4-NO ₂ C ₆ H ₄	201.5 916.30; 262.0 (10.89)	3330; 3254; 3072; 1644; 1614; 1592; 1525; 1507; 1498; 1337; 1316; 1302; 1189; 1108; 940; 863
3d Ar = 4-BrC ₆ H ₄	201.0 (29.15); 139.0 (16.08)	3309; 3195; 3011; 2873; 1660; 1611; 1591; 1552; 1483; 1394; 1340; 1178; 1113; 1071; 1009; 977; 879; 834
3e Ar = 4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	201.5 (27.08); 236.0 (16.31)	3323; 3302; 3055; 2951; 2903; 2865; 1623; 1560; 1530; 1495; 1361; 1336; 1314; 1291; 1268; 1117; 1020; 961; 938; 857

Źródło: [Opracowanie własne]

5.1.3. Synteza 2-amino-5-arylo-1,3,4-oksadiazoli - cyklizacja

W ostatnim etapie realizowanej sekwencji pięć zsyntetyzowanych wcześniej pochodnych hydrazydów (**3a-e**) rozpuszczono w metanolu i wprowadzono ekwimolową ilość bromocyjanu (Schemat 11).



Schemat 11. Otrzymywanie pochodnych 2-amino-5-arylo-1,3,4-oksadiazoli [Opracowanie własne]

Całość ogrzewano od kilku do kilkunastu godzin (kontrola w oparciu o chromatografię TLC). Produkty końcowe zostały oczyszczone za pomocą krystalizacji z odpowiedniego rozpuszczalnika oraz przy pomocy chromatografii kolounowej. Układem rozwijającym była mieszanina metanolu i chloroformu w stosunku objętościowym 1:4. Wszystkim finalnym związkom oznaczono temperaturę topnienia oraz współczynniki R_f (Tabela 6). Budowa chemiczna została potwierdzona w oparciu o typowe metody spektroskopowe (Tabela 7).

Tabela 6. Charakterystyka otrzymanych 2-amino-5-arylo-1,3,4-oksadiazoli

Związek	Ar	Wydajność [%]	t. topn. [°C]	R _f ^a
4a	C ₆ H ₅	87	[ozn.]: 240-241 [lit.]: 240-243 [23]	0.55
4b	4-OMeC ₆ H ₄	91	[ozn.]: 248-250 [lit.]: 248-249 [24]	0.60
4c	4-NO ₂ C ₆ H ₄	79	[ozn.]: 252-255 [lit.]: 251-253 [25]	0.48
4d	4-BrC ₆ H ₄	83	[ozn.]: 283-284 [lit.]: 282-283 [26]	0.79
4e	4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	36	[ozn.]: 245-247 <i>nieznany w literaturze</i>	0.41

^aTLC, żel krzemionkowy, MeOH:CHCl₃ (1:4;v/v)

Źródło: [Opracowanie własne]

Tabela 7. Charakterystyka spektroskopowa otrzymanych 2-amino-5-arylo-1,3,4-oksadiazoli

Związek	¹ H-NMR δ [ppm]	¹³ C-NMR δ [ppm]
4a Ar = C ₆ H ₅ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	7.26 (s, 2H, NH ₂); 7.49-7.57 (m, 3H, Ar: H-3, H-4, H-5); 7.82 (2H, d, Ar: H-2, H-6)	124.4; 124.9; 129.1; 130.3; 157.3; 163.8
4b Ar = 4-OMeC ₆ H ₄ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	3.80 (s, 3H, OCH ₃); 7.06 (d, 2H, <i>J</i> = 6.8 Hz, Ar: H-3, H-5); 7.10 (s, 2H, NH ₂); 7.71 (2H, d, <i>J</i> = 6.8 Hz, Ar: H-2, H-6)	55.3 (OCH ₃); 114.6; 116.9; 126.7; 157.3; 160.8; 163.5
4c Ar = 4-NO ₂ C ₆ H ₄ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	7.50 (s, 2H, NH ₂); 8.00 (d, 2H, <i>J</i> = 6.8 Hz, Ar: H-3, H-5); 8.34 (2H, d, <i>J</i> = 6.8 Hz, Ar: H-2, H-6)	124.5; 125.9; 129.8; 147.9; 156.0; 164.6
4d Ar = 4-BrC ₆ H ₄ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	7.28 (s, 2H, NH ₂); 7.71 (br s, 4H, Ar: H-2, H-3, H-5, H-6)	123.5; 123.6; 126.8; 113.2; 156.6; 163.9
4e Ar = 4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	1.30 (s, 9H, C(CH ₃) ₃); 7.21 (s, 2H, NH ₂); 7.55 (d, 2H, <i>J</i> = 8.4 Hz, Ar: H-3, H-5); 7.74 (d, 2H, <i>J</i> = 8.4 Hz, Ar: H-2, H-6)	30.8 (CH ₃); 34.6; 121.7; 124.8; 125.9; 153.0; 157.3; 163.7

Źródło [Opracowanie własne]

Charakterystycznym sygnałem w widmach ¹H NMR wszystkich 2-amino-1,3,4-oksadiazoli (**4a-e**) jest pochodzący od grupy aminowej (-NH₂) singlet o przesunięciu chemicznym w przedziale 6.97-7.50 ppm. Pozostałe sygnały o przesunięciach w granicach 6.79-8.89 ppm należą do protonów aromatycznych występujących w postaci kilku grup zależnie od rodzaju podstawnika aryłowego.

W widmach ^{13}C NMR charakterystyczne sygnały pochodzą od pierścieniowych atomów 1,3,4-oksadiazolu i pojawiają się przy przesunięciu około 156-164 ppm.

Tabela 8. Wyniki spektroskopii elektronowej UV-VIS oraz FT-IR otrzymanych 2-amino-5-arylo-1,3,4-oksadiazoli

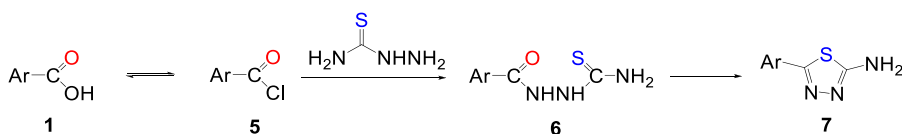
Związek	UV-Vis (MeOH) λ_{max} [nm] ($\epsilon \cdot 10^3$) [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	FT-IR [cm^{-1}]
4a Ar = C_6H_5	204.0 (19.95); 274.5 (19.24)	3263; 3103; 2783; 1651; 1596; 1585; 1561; 1490; 1448; 1299; 1283; 1219; 1067; 1022; 965; 915; 767; 735
4b Ar = 4-OMe C_6H_4	202.0 (19.15); 280.5 (21.23)	3313; 3119; 2840; 2777; 1673; 1653; 1605; 1584; 1566; 1502; 1465; 1455; 1442; 1308; 1256; 1186; 1115; 1076; 1019; 963; 830; 803; 740
4c Ar = 4-NO $_2\text{C}_6\text{H}_4$	201.0 (18.45); 231.0 (10.88); 329.0 (14.33)	3265; 3085; 1675; 1654; 1625; 1593; 1566; 1526; 1489; 1422; 1354; 1335; 1305; 1292; 1219; 1108; 1074; 1035; 1013; 968; 854; 772; 712
4d Ar = 4-Br C_6H_4	202.0 (9.90); 284.0 (9.26)	3255; 3099; 2791; 2184; 2008; 1656; 1593; 1577; 1557; 1483; 1397; 1308; 1294; 1277; 1219; 1179; 1139; 1108; 1067; 1040; 1007; 966; 837; 774; 741
4e Ar = 4- <i>t</i> -Bu C_6H_4	202.5 (16.66); 276.5 (21.17)	3303; 3113; 2963; 2189; 1981; 1655; 1603; 1579; 1500; 1458; 1408; 1361; 1320; 1301; 1285; 1267; 1219; 1113; 1070; 1042; 1015; 963; 924; 834; 772; 748; 736

Źródło: [Opracowanie własne]

Przeprowadzone analizy pozwoliły potwierdzić budowę pięciu otrzymanych pochodnych 2-amino-1,3,4-oksadiazolu, dzięki czemu mogą one zostać wykorzystane w kolejnym etapie badań poświęconych reakcjom dwuazowania i sprzęgania.

5.2. Otrzymywanie pochodnych 2-amino-1,3,4-tiadiazolu

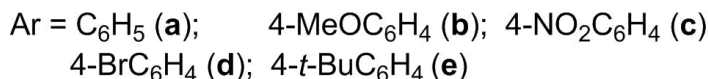
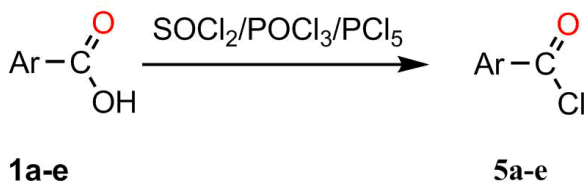
W wyniku kilkietapowej syntezy otrzymano również pochodne 2-amino-1,3,4-tiadiazolu wykorzystując do tego celu odczynniki dostępne handlowo takie jak: aromatyczne kwasy karboksylowe oraz tiosemikarbazyd (Schemat 12).



Schemat 12. Otrzymywanie pochodnych 2-amino-1,3,4-tiadiazolu [Opracowanie własne]

5.2.1. Synteza chlorków aromatycznych kwasów karboksylowych - halogenowanie

Pierwszym etapem transformacji, w wyniku której możliwe jest otrzymanie 5-arylowych pochodnych 2-amino-1,3,4-tiadiazolu była synteza chlorków aromatycznych kwasów karboksylowych (Schemat 13).



Schemat 13. Otrzymywanie chlorków aromatycznych kwasów karboksylowych [Opracowanie własne]

Podobnie jak poprzednio do badań wybrano pięć pochodnych kwasów karboksylowych: benzoesowy (**1a**), 4-metoksybenzoesowy (**1b**), 4-nitrobenzoesowy (**1c**), 4-bromobenzoesowy (**1d**) i 4-*t*-butylobenzoesowy (**1e**). Kwasy ogrzewano przez kilka godzin w obecności jednego z czynników chlorujących (chlorku tionylu, tlenochlorku fosforu lub pentachlorku fosforu). Produkty końcowe oczyszczone zostały za pomocą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Charakterystykę otrzymanych pochodnych przedstawia Tabela 9.

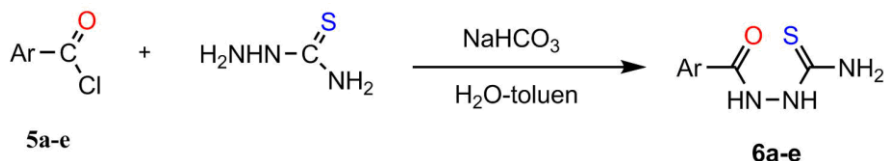
Tabela 9. Charakterystyka otrzymanych chlorków kwasowych

Związek	Ar	Wydajność [%]	t.topn./t.wrz [°C]/uwagi
5a	C ₆ H ₅	90	t.wrz. [ozn.]: 110-111/25 mmHg t.wrz. [lit.]: 110/25 mmHg [27]
5b	4-OMeC ₆ H ₄	85	t.wrz. [ozn.]: 160-164/25 mmHg t.wrz. [lit.]: 142-143/17 mmHg [28]
5c	4-NO ₂ C ₆ H ₄	88	t.wrz. [ozn.]: 175-180/25 mmHg t.wrz. [lit.]: 155/20 mmHg [29]
5d	4-BrC ₆ H ₄	68	t.wrz. [ozn.]: 180-182/25 mmHg t.wrz. [lit.]: 123-126/15 mmHg [30]
5e	4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	98	t.wrz. [ozn.]: nie oczyszczano, stosowano surowy t.wrz. [lit.]: 110/18 mmHg [31]

Źródło: [Opracowanie własne]

5.2.2. Synteza aroilotiosemikarbazydów

Surowe bądź oczyszczone chlorki aromatycznych kwasów karboksylowych (**5**) poddawano następnie działaniu ekwimolowych ilości tiosemikarbazydu (Schemat 14).



Ar = C₆H₅ (**a**); 4-MeOC₆H₄ (**b**); 4-NO₂C₆H₄ (**c**)
4-BrC₆H₄ (**d**); 4-*t*-BuC₆H₄ (**e**)

Schemat 14. Otrzymywanie aroilotiosemikarbazydów [Opracowanie własne]

Przemianę prowadzono w układzie dwufazowym woda-toluen w środowisku zasadowym (NaHCO₃), którego zadaniem było zwiazanie wydzielającego się w reakcji chlorowodoru i przeprowadzenie otrzymanej soli do fazy wodnej. W takich warunkach po kilku do kilkunastu godzinach dochodziło do wytrącenia osadu odpowiedniego aroilotiosemikarbazydu (**6**). Dla otrzymanych pochodnych oznaczono temperatury topnienia i wykonano analizy chromatograficzne TLC (Tabela 10).

Tabela 10. Charakterystyka otrzymanych aroilosemikarbazydów

Związek	Ar	Wydajność [%]	t.topn./t.wrz [°C]	R _f ^a
6a	C ₆ H ₅	22	t.topn. [ozn.]: 197-198 t.topn. [lit.]: 197-198 [32]	0.54
6b	4-OMeC ₆ H ₄	58	t.topn. [ozn.]: 225-227 t.topn. [lit.]: 226 [33]	0.50
6c	4-NO ₂ C ₆ H ₄	65	t.topn. [ozn.]: 212-214 t.topn. [lit.]: 214 [34]	0.48
6d	4-BrC ₆ H ₄	51	t.topn. [ozn.]: 216-218 <i>nieznany w literaturze</i>	0.54
6e	4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	24	t.topn. [ozn.]: 210-214 <i>nieznany w literaturze</i>	0.56

^aTLC, żel krzemionkowy, MeOH:CHCl₃ (1:4;v/v)

Źródło:[Opracowanie własne]

Tabela 11. Charakterystyka spektroskopowa otrzymanych aroilotiosemikarbazydów

Związek	¹ H-NMR δ [ppm]	¹³ C-NMR δ [ppm]
6a Ar = C ₆ H ₅ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	7.45-7.49 (t, 2H, <i>J</i> = 7.2 Hz, Ar: H-3, H-5); 7.56 (t, 1H, <i>J</i> = 7.2 Hz, Ar: H-4), 7.61 (br s, 1H, NH); 7.85 (br s, 1H, NH); 7.90 (d, 2H, <i>J</i> = 7.2 Hz, Ar: H-2, H-6); 9.32 (s, 1H, NH); 10.37 (s, 1H, NH)	127.8; 128.1; 131.7; 132.5; 165.8 (C=O); 182.0 (C=S)
6b Ar = 4-OMeC ₆ H ₄ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	3.82 (s, 3H, OCH ₃); 6.99 (d, 2H, <i>J</i> = 8.8 Hz, Ar: H-3, H-5); 7.56 (br s, 1H, NH); 7.81 (br s, 1H, NH); 7.86 (d, 2H, <i>J</i> = 8.8 Hz, Ar: H-2, H-6), 9.25 (s, 1H, NH); 10.21 (s, 1H, NH)	55.4 (OCH ₃); 113.4; 124.7; 129.7; 161.9; 165.3 (C=O); 182.0 (C=S)
6c Ar = 4-NO ₂ C ₆ H ₄ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	7.78 (br s, 1H, NH); 7.94 (s, 1H, NH); 8.12 (d, 2H, <i>J</i> = 8.4 Hz, Ar: H-3, H-5); 8.33 (d, 2H, <i>J</i> = 8.4 Hz, Ar: H-2, H-6); 9.43 (s, 1H, NH); 10.71 (s, 1H, NH)	123.3; 129.4; 138.3; 149.3; 164.4 (C=O); 182.0 (C=S)
6d Ar = 4-BrC ₆ H ₄ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	7.68-7.72 (m, 3H, Ar: H-3, H-5, NH); 7.82-7.88 (m, 3H, Ar: H-2, H-6, NH), 9.34 (s, 1H, NH); 10.45 (s, 1H, NH)	125.5; 129.5; 129.9; 131.1; 131.7; 164.9 (C=O); 182.0 (C=S)

Tabela 11 cd. Charakterystyka spektroskopowa otrzymanych aroilotiosemikarbazydów

Związek	¹ H-NMR δ [ppm]	¹³ C-NMR δ [ppm]
6e Ar = 4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	1.33 (s, 9H, C(CH ₃) ₃); 7.48 (d, 2H, <i>J</i> = 6.6 Hz, Ar: H-3, H-5); 7.52-7.60 (m, 2H, NH ₂); 7.84 (d, 2H, <i>J</i> = 6.6 Hz, Ar: H-2, H-6); 9.31 (s, 1H, NH); 10.39 (s, 1H, NH)	30.8; 34.8; 124.9; 126.1; 128.3; 154.6; 165.6 (C=O); 182.0 (C=S)

Źródło: [Opracowanie własne]

Charakterystycznymi sygnałami w widmach ¹H NMR wszystkich aroilotiosemikarbazydów są dwa singlety pochodzące od ugrupowania O=C-NH-NH-C=S widoczne przy przesunięciach w przedziale 7.50-7.90 ppm. Protony grupy aminowej sąsiadującej z ugrupowaniem tiokarbonylowym NH₂-C=S występują również w postaci dwóch singletów w przedziale 9.25-10.70 ppm. Pozostałe sygnały pochodzące od protonów aromatycznych występują przy przesunięciach chemicznych w przedziale 7.00-8.30 ppm. W widmach ¹³C NMR obecne są charakterystyczne sygnały grupy karbonylowej (C=O) i tiokarbonylowej (C=S) występujące odpowiednio przy przesunięciach około 165 i 182 ppm.

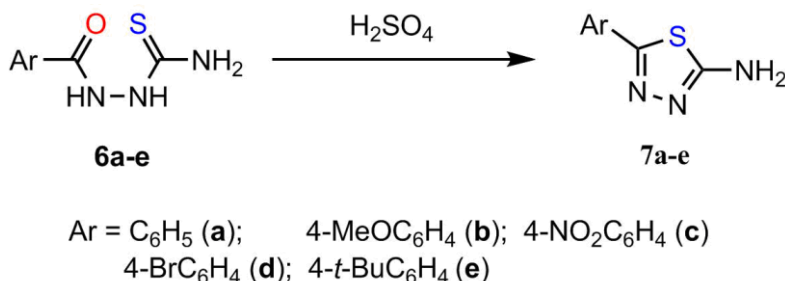
Tabela 12. Wyniki spektroskopii elektronowej UV-VIS oraz FT-IR otrzymanych aroilotiosemikarbazydów

Związek	UV-Vis (MeOH) λ _{max} [nm] (ε · 10 ³) [dm ³ · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]	FT-IR [cm ⁻¹]
6a Ar = C ₆ H ₅	201.5 (25.84); 244.5 (23.05)	3404; 3254; 3143; 2960; 1686; 1644; 1598; 1579; 1540; 1472; 1262; 1181; 1068; 1000
6b Ar = 4-OMeC ₆ H ₄	203.0 (27.69); 254.0 (23.80)	3370; 3255; 3142; 2974; 2838; 1663; 1604; 1541; 1562; 1474; 1246; 1182; 1080; 1014
6c Ar = 4-NO ₂ C ₆ H ₄	202.0 (24.16); 250.0 (27.24)	3503; 3423; 3134; 2977; 1678; 1629; 1601; 1514; 1346; 1257; 1169; 1080; 1037
6d Ar = 4-BrC ₆ H ₄	202.5 (38.74); 247.0 (33.50)	3649; 3434; 3163; 1664; 1605; 1591; 1460; 1241; 1073; 1008
6e Ar = 4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	202.0 (33.59); 246.0 (21.79); 303.0 (5.54)	3269; 3137; 2961; 1682; 1630; 1567; 1525; 1463; 1298; 1266; 1113; 1086; 1015

Źródło: [Opracowanie własne]

5.2.3. Synteza 2-amino-5-arylo-1,3,4-tiadiazoli - cyklizacja

W ostatnim etapie realizowanej sekwencji przemian pięć zsyntetyzowanych wcześniej pochodnych aroiliotiosemikarbazdu (**6a-e**) rozpuszczono w stężonym kwasie siarkowym(VI) i mieszano w temperaturze pokojowej przez kilka godzin (Schemat 15).



Schemat 13. Otrzymywanie pochodnych 2-amino-5-arylo-1,3,4-tiadiazoli [opracowanie własne]

Klarowny roztwór zneutralizowano przy pomocy amoniaku uzyskując stały surowy produkt, który oczyszczano metodą krystalizacji z wodno-etanolowego roztworu. Następnie wszystkie pochodne poddano chromatografii kolumnowej z użyciem układu rozwijającego składającego się z metanolu i chloroformu w stosunku objętościowym 1:4. Oznaczono temperatury topnienia i współczynniki R_f (Tabela 13).

Tabela 13. Charakterystyka otrzymanych 2-amino-5-arylo-1,3,4-tiadiazoli

Związek	Ar	Wydajność [%]	t.topn./t.wrz [°C]	R _f ^a
7a	C ₆ H ₅	45	t.topn. [ozn.]: 232-233 t.topn. [lit.]: 230 [35]	0.54
7b	4-OMeC ₆ H ₄	33	t.topn. [ozn.]: 192-194 t.topn. [lit.]: 185-187 [36]	0.55
7c	4-NO ₂ C ₆ H ₄	75	t.topn. [ozn.]: 254-256 t.topn. [lit.]: 255 [37]	0.63
7d	4-BrC ₆ H ₄	70	t.topn. [ozn.]: 226-227 t.topn. [lit.]: 222-224 [35]	0.63
7e	4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	41	t.topn. [ozn.]: 251-253 <i>nieznany w literaturze</i>	0.60

^aTLC, żel krzemionkowy, MeOH:CHCl₃ (1:4;v/v)

Źródło: [Opracowanie własne]

Tabela 14. Charakterystyka spektroskopowa otrzymanych 2-amino-5-arylo-1,3,4-tiadiazoli

Związek	¹ H-NMR δ [ppm]	¹³ C-NMR δ [ppm]
7a Ar = C ₆ H ₅ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	7.41-7.75 (m, 5H, Ar: H-3, H-4, H-5, NH ₂); 7.61 (d, 2H, <i>J</i> = 8.0 Hz, Ar: H-2, H-6);	126.3; 129.1; 129.5; 130.9; 156.3; 168.5
7b Ar = 4-OMeC ₆ H ₄ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	3.80 (s, 3H, OCH ₃); 7.02 (d, 2H, <i>J</i> = 8.0 Hz, Ar: H-3, H-5); 7.28 (s, 2H, NH ₂); 7.68 (d, 2H, <i>J</i> = 8.0 Hz, Ar: H-2, H-6)	55.3; 114.4; 123.6; 127.8; 156.2; 160.2; 167.8
7c Ar = 4-NO ₂ C ₆ H ₄ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	7.69 (s, 2H, NH ₂); 8.01 (d, 2H, <i>J</i> = 6.8 Hz, Ar: H-3, H-5), 8.82 (d, 2H, <i>J</i> = 6.8 Hz, Ar: H-2, H-6)	124.4; 127.0; 136.8; 147.3; 154.0; 169.9
7d Ar = 4-BrC ₆ H ₄ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	7.48 (br s, 2H, NH ₂); 7.66 (d, 2H, <i>J</i> = 8.0 Hz, Ar: H-3, H-5), 7.71 (d, 2H, <i>J</i> = 8.0 Hz, Ar: H-2, H-6)	122.5; 128.0; 130.1; 132.0; 155.1; 168.8
7e Ar = 4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	1.29 (s, 9H, C(CH ₃) ₃); 7.35 (s, 2H, NH ₂); 7.48 (d, 2H, <i>J</i> = 8.4 Hz, Ar: H-3, H-5), 7.67 (d, 2H, <i>J</i> = 8.4 Hz, Ar: H-2, H-6)	30.8; 34.5; 125.8; 126.0; 128.3; 152.2; 156.3; 168.1

Źródło: [Opracowanie własne]

Charakterystycznymi sygnałami w widmach ¹H NMR wszystkich pochodnych 2-amino-5-arylo-1,3,4-tiadiazolu jest singlet grupy aminowej (NH₂) związanej bezpośrednio z pierścieniem 1,3,4-tiadiazolowym przy przesunięciu wynoszącym 7.00-7.50 ppm. Pozostałe sygnały pochodzące od protonów aromatycznych występują przy przesunięciu chemicznym 6.75-9.00 ppm. W widmie ¹³C NMR charakterystyczne sygnały pochodzą od pierścieniowych atomów węgla przy przesunięciach około 155 ppm i 168 ppm.

Tabela 15. Charakterystyka spektroskopowa otrzymanych 2-amino-5-arylo-1,3,4-tiadiazoli

Związek	UV-Vis (MeOH) λ _{max} [nm] (ε · 10 ³) [dm ³ · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]	FT-IR [cm ⁻¹]
7a Ar = C ₆ H ₅	201.5 (43.72); 299.5 (45.13)	3253; 3062; 2954; 1630; 1510; 1467; 1336; 1264; 1131; 1058; 1002; 980; 759
7b Ar = 4-OMeC ₆ H ₄	202.0 (19.91); 304.0 (20.46)	3259; 3095; 2835; 1607; 1577; 1508; 1467; 1438; 1301; 1172; 1135; 1111; 1034; 980; 829; 799
7c Ar = 4-NO ₂ C ₆ H ₄	202.5 (28.12); 249.0 (14.81); 345.0 (27.00)	3388; 3279; 3112; 1673; 1628; 1593; 1497; 1336; 1311; 1270; 1220; 1105; 1060; 840; 773
7d Ar = 4-BrC ₆ H ₄	201.5 (21.91); 306.5 (19.51)	3249; 3068; 2962; 1635; 1590; 1507; 1463; 1320; 1262; 1136; 1069; 1014; 980; 824; 772

Tabela 15 cd. Charakterystyka spektroskopowa otrzymanych 2-amino-5-arylo-1,3,4-tiadiazoli

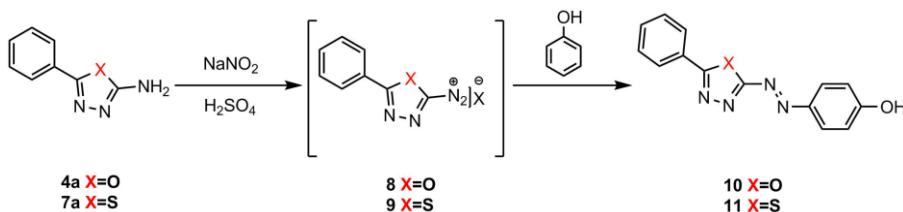
Związek	UV-Vis (MeOH) $\lambda_{\max}$ [nm] ($\epsilon \cdot 10^3$) [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	FT-IR [cm^{-1}]
7e Ar = 4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	202.5 (23.07); 301.5 (20.82)	3269; 3095; 2959; 1632; 1566, 1511; 1472; 1363; 1266; 1135; 1110; 1056; 985; 832; 730

Źródło: [Opracowanie własne]

Przeprowadzone analizy pozwoliły potwierdzić budowę pięciu pochodnych 2-amino-1,3,4-tiadiazolu, dzięki czemu mogą one zostać wykorzystane w kolejnym etapie badań skupiających się na reakcjach dwuazowania i sprzęgania.

5.3. Synteza soli diazoniowych

Kolejny etap badań obejmował przeprowadzenie modelowej reakcji dwuazowania i następczego sprzęgania pochodnej 2-amino-5-fenilo-1,3,4-oksadiazolu (**4a**) i 2-amino-5-fenilo-1,3,4-tiadiazolu (**7a**). W pierwszym etapie pochodne te poddane zostały reakcji z kationem nitrozoniowym generowanym z wytwarzanego *in situ* kwasu azotowego(III) w obecności kwasu mineralnego w niskiej temperaturze. Drugi etap obejmował przeprowadzenie przemiany z udziałem fenolu w celu otrzymania finalnego produktu będącego barwnikiem azowym (Schemat 14).



Schemat 14. Synteza barwników azowych [Opracowanie własne]

W przypadku przemiany z udziałem 4-amino-5-fenilo-1,3,4-oksadiazolu (**4a**) nie zaobserwowano tworzenia się docelowego barwnika azowego. Najprawdopodobniej nie zachodziła reakcja dwuazowania, w wyniku której nie tworzyła się sól diazoniowa zawierająca ugrupowanie oksadiazolowe. W przypadku pochodnej 4-amino-5-fenilo-1,3,4-tiadiazolu (**7a**) otrzymano docelowy barwnik azowy o intensywnym pomarańczowym zabarwieniu tworzący się z wydajnością 82%. Oznaczono temperaturę topnienia i współczynnik R_f (Tabela 16). Ustalono strukturę barwnika na podstawie metod spektroskopowych (Tabela 17) oraz wykonano widma UV-VIS i analizę w podczerwieni FT-IR (Tabela 18).

Tabela 16. Charakterystyka fizykochemiczna otrzymanej pochodnej 2-(4-hydroksyfenylazo)-5-arylo-1,3,4-tiadiazolu

Związek	Ar	Wyd. [%]	t. topn. [°C]	R _f ^a
11	C ₆ H ₅	82	[ozn.]: 242-244	0.25

^aTLC, żel krzemionkowy, benzen:AcOEt (3:1;v/v)

Źródło [Opracowanie własne]

Tabela 17. Charakterystyka spektroskopowa otrzymanej pochodnej 2-(4-hydroksyfenylazo)-5-arylo-1,3,4-tiadiazolu

Związek	¹ H-NMR δ [ppm]	¹³ C-NMR δ [ppm]
11 Ar = C ₆ H ₅ [DMSO- <i>d</i> ₆ -TMS]	7.03 (d, 2H, <i>J</i> =8.8 Hz, Ar: H-3', H-5'); 7.58-7.63 (m, 3H, Ar: H-3'', H-4'', H-5''); 7.94 (d, 2H, <i>J</i> =8.8 Hz, Ar: H-2', H-6'); 8.10 (dd, 2H, <i>J</i> =8.0, 1.6 Hz, Ar: H-2'', H-6'')	116.8; 127.0; 127.8; 129.5; 129.6; 132.0; 144.8; 164.2; 167.5 (C5); 179.1 (C2)

Źródło [Opracowanie własne]

Tabela 18. Wyniki spektroskopii elektronowej UV-VIS oraz FT-IR pochodnej 2-(4-hydroksyfenylazo)-5-arylo-1,3,4-tiadiazolu

Związek	UV-Vis (MeOH) λ _{max} [nm] (ε · 10 ³) [dm ³ · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]	FT-IR [cm ⁻¹]
11 Ar = C ₆ H ₅	201.5 (33.38); 231.5 (16.76); 293.5 (8.67); 405.5 (24.88)	3060; 2633; 1607; 1583; 1512; 1472; 1456; 1374; 1297; 1224; 1141; 1111; 1089; 999; 917; 846; 760; 722; 687

Źródło:[Opracowanie własne]

6. Podsumowanie i wnioski

Opracowano efektywną i uniwersalną trójetapową metodologię syntezy pochodnych 2-amino-1,3,4-oksadiazolu (seria 1) oraz pochodnych 2-amino-1,3,4-tiadiazolu (seria 2) poprzez pośrednie estry i hydrazydy bądź chlorki kwasowe, wykorzystując do tego celu wybrane aromatyczne kwasy karboksylowe, metanol, wodzian hydrazyny, bromocyjan, tiosemikarbazyd jako reagenty podstawowe.

W obrębie pierwszej serii zsyntetyzowano z zadowalającymi wydajnościami pięć estrów aromatycznych kwasów karboksylowych, pięć hydrazydów kwasowych oraz pięć finalnych 2-amino-1,3,4-oksadiazoli.

W ramach badań nad syntezą drugiej serii pochodnych 2-amino-1,3,4-tiadiazolu otrzymano ze zróżnicowanymi wydajnościami pięć chlorków kwasowych, pięć pośrednich aroilitiosemikarbazydów i wreszcie pięć pochodnych 2-amino-1,3,4-tiadiazolu.

Budowę wszystkich związków pośrednich i finalnych 2-amino-1,3,4-oksadiazoli (seria 1) oraz 2-amino-1,3,4-tiadiazoli (seria 2) potwierdzono w oparciu o typowe metody spektroskopowe: spektroskopię magnetycznego rezonansu jądowego ^1H i ^{13}C NMR, spektroskopię elektronową UV-VIS i FT-IR.

Przeprowadzono badania nad możliwością dwuazowania i następczego sprzęgania dwóch aminowych pochodnych 5-fenilo-1,3,4-oksadiazolu (**4a**) i 5-fenilo-1,3,4-tiadiazolu (**7a**).

W wyniku przeprowadzonych przemian otrzymano z dobrą wydajnością nieopisaną dotąd w literaturze pochodną 2-(hydroksyfenylazo)-5-arylo-1,3,4-tiadiazolu (**11**).

Reakcji dwuazowania i następczego sprzęgania nie udało się zrealizować dla pochodnej 2-amino-5-fenilo-1,3,4-oksadiazolu.

Budowę produktu końcowego, czyli pochodnej 2-(4-hydroksyfenylazo)-5-arylo-1,3,4-tiadiazolu (**11**) potwierdzono w oparciu o typowe metody spektroskopowe: spektroskopię magnetycznego rezonansu jądowego ^1H i ^{13}C NMR, spektroskopię elektronową UV-VIS i FT-IR. Związek ten w obecnej postaci może być wykorzystany w badaniach aktywności biologicznej i próbach barwienia.

Literatura

1. A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, J. A. Joule, V. V. Zhdankin, Handbook of Heterocyclic Chemistry, Elsevier, 2010.
2. Y. Hu, C. Y. Li, X. M. Wang, Y. H. Yang, H. L. Zhu, 1,3,4-Thiadiazole: Synthesis, Reactions, and Applications in Medicinal, Agricultural, and Materials Chemistry, Chemical Reviews, 114, 5572-5610, 2014.
3. J. P. Buyniski, A. W. Pircio, J. E. Schurig, J. A. Campbell, Effects of Tiodazosin, Prazosin, Trimazosin and Phentolamine on Blood Pressure, Heart Rate and on Pre- and Postsynaptic α -Adrenergic Receptors in the Rat, Clinical and Experimental Hypertension, 2, 1039-1066, 1980.
4. S. T. Fogue, D. R. Van Harken, R. D. Smyth, Determination of tiodazosin concentrations in human plasma with a fluorescence high-performance liquid chromatographic method, Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 342, 221-227, 1985.
5. R. T. Steigbigel, D. A. Cooper, P. N. Kumar, J. E. Eron, M. Schechter, M. Markowitz, Raltegravir with Optimized Background Therapy for Resistant HIV-1 Infection, The New England Journal of Medicine, 359, 2008.
6. M. Markovitz, B. Y. Nguyen, E. Gotuzzo, F. Mendo, W. Ratanasuwan, Rapid and Durable Antiretroviral Effect of the HIV-1 Integrase Inhibitor Raltegravir as Part of Combination Therapy in Treatment-Naive Patients With HIV-1 Infection, Journal of Acquired Immune Deficiency Syndromes, 46, 2007.
7. J. D. Croxtall, S. J. Keam, Raltegravir. A Review of its Use in the Management of HIV Infection in Treatment-Experienced Patients, Adis Drug Evaluation, 69, 1059-1075, 2009.
8. X. Qian, R. Zhang, Syntheses and Insecticidal Activities of Novel 2,5-Disubstituted-1,3,4-oxadiazoles, Journal of the Society of Chemical Industry, 67, 124-130, 1996.
9. X. Qian, S. Cao, Z. Li, G. Song, Q. Huang, Oxadiazole Derivatives as Novel Insect-Growth Regulators: Synthesis and Structure-Bioactivity Relationship, New Discoveries in Agrochemicals, 273-282, 2004.

9. H. Kubo, R. Sato, I. Hamura, T. Ohi, Herbicidal activity of 1,3,4-thiadiazole derivatives, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 18, 60-65, 1970.
10. K. Hunger, P. Mischke, W. Rieper, R. Raue, K. Kunde, A. Engel, *Azo Dyes*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.
11. A. Bafana, S. S. Devi, T. Chakrabarti, Azo dyes: past, present and the future, *Environmental Reviews*, 19, 350-371, 2011.
12. P. J. Tambade, Y. P. Patil, B. Bhanage, Palladium bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) catalyzed alkoxycarbonylation reactions, *Applied Organometallic Chemistry*, 23, 235-240, 2009.
13. T. Konakahara, Y. Kiran, R. Ikeda, N. Sakai, Single-Step Conversion of Electron-Deficient Aldehydes into the Corresponding Esters in Aqueous Alcohols in the Presence of Iodine and Sodium Nitrite, *Synthesis*, 2010, 276-282, 2009.
14. H. Vorbruggen, Esterification of Carboxylic Acids and Etherification of Phenols with Amide Acetals, *Synlett*, 11, 1603-1617, 2008.
15. Y. Yamamoto, The First General and Selective Palladium(II)-Catalyzed Alkoxycarbonylation of Arylboronates: Interplay among Benzoquinone-Ligated Palladium(0) Complex, Organoboron, and Alcohol Solvent, *Advanced Synthesis and Catalysis*, 352, 478-492, 2010.
16. I. Nishiguchi, T. Hirashima, *Electroorganic synthesis*. 4. Facile synthesis of aromatic aldehydes by direct anodic oxidation of p-substituted toluenes, *The Journal of Organic Chemistry*, 50, 539-541, 1985.
17. X. Li, Z. Zhao, G. Li, P. Shi, Design and synthesis of novel molecular tweezer anion receptors based on diphenic acid carbonyl thiosemicarbazide, *Journal of Chemical Research*, 34, 410-413, 2010.
18. F. Macaev, G. Rusu, S. Pogrebnoi, A. Gudima, Stigaci, E. L. Vlad, R. Reynolds, Synthesis of novel 5-aryl-2-thio-1,3,4-oxadiazoles and the study of their structure-anti-mycobacterial activities, *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 13, 4842-4850, 2005.
19. C. V. Yelamagad, A. S. Achalkumar, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, Luminescent, Liquid Crystalline Tris(N-salicylideneaniline)s: Synthesis and Characterization, *The Journal of Organic Chemistry*, 74, 3168-3171, 2009.
20. D. Kaushik, S. A. Khan, G. Chawla, S. Kumar, N'-[(5-chloro-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)methylene] 2/4-substituted hydrazides: Synthesis and anticonvulsant activity, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45, 3943-3949, 2010.
21. E. Y. Nesterova, M. V. Voevodsky, A. V. Samukha, R. I. Zubatyuk, O. V. Shishkin, Study of the acylation reaction of 2,6-dimethyl-3,5-pyridinedicarboxylic acid hydrazides, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 41, 1511-1520, 2005.
22. T. Suyama, T. Hasegawa, M. Oda, M. Tomaru, H. Ohkoshi, Chlorination and Subsequent Cyclization to 1,3,4-Oxadiazoles of N1-Acyl-N3-cyanoguanidines and Related Compounds, *Heterocycles*, 60, 121, 2003.
23. M. S. Gibson, Hydrazones-III, *Tetrahedron*, 18, 1377-1380, 1962.
24. G. Chattopadhyay, P. S. Ray, Facile Method for the Conversion of Semicarbazones/Thiosemicarbazones into Azines (Under Microwave Irradiation) and Oxadiazoles (by Grinding), *Synthetic Communications*, 41, 2607-2614, 2011.
25. M. Mano, T. Seo, T. Matsunom K. Imai, Anticoccidials activity of 2-amino-5-aryl-1,3,4-oxadiazoles, 5-alkoxy-3-aryl-1H-1,2,4-triazoles, and 3-aryl-. Delta.2-1,2,4-triazolin-5-ones, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 24, 2871-2876, 1976.
26. G. Cainelli, M. Contento, F. Manescalchi, L. Plessi, Polymer-Bonded Lewis Acids in Organic synthesis: Conversion of Carboxylic Acids into Acyl Chlorides and of

- Alcohols into Alkyl Chlorides or Bromides by Polymer-Bonded Phosphorus Reagents, *Synthesis*, 1983, 306-308, 1983.
27. H. Vanderhaeghe, P. Kolosy, M. Claesen, The local anaesthetic activity of 4-alkoxybenzoates, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 6, 119-126, 1954.
 28. H. Kaneyuki, The Reactions of Ester with Acyl Chlorides in the Presence of Aluminum Chloride. III. Formation of Dibenzoylmethane and Ethyl Dibenzoylacetate, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 35, 519-523, 1962.
 29. R. M. Herbst, K. R. Wilson, Apparent Acidic Dissociation of Some 5-Aryltetrazoles¹, *The Journal of Organic Chemistry*, 22, 1142-1145, 1957.
 30. G. Tsuchihashi, S. Miyajima, T. Otsu, O. Simamura, The kinetics of the reactions of acyl peroxides with alkali iodides-I, *Tetrahedron*, 21, 1039-1048, 1965.
 31. E. Campaigne, T. P. Selby, Thiazoles and thiadiazines. The condensation of ethyl 4-chloroacetoacetate with thiosemicarbazide, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 15, 401-411, 1978.
 32. J. H. Tomma, I. H. Rou'il, A. Al-Dujaili, Synthesis and Mesomorphic Behavior of Some Novel Compounds Containing 1,3,4-Thiadiazole and 1,2,4-Triazole Rings, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 501, 3-19, 2009.
 33. M. Ohta, T. Higashijima, Studies on 1,3,4-Thiadiazole Derivatives. III., *Yakugaku Zasshi*, 72, 376-377, 1952.
 34. G. Tu, S. Li, H. Huang, G. Li, F. Xiong, X. Mai, W. F. Xu, Novel aminopeptidase N inhibitors derived from 1,3,4-thiadiazole scaffold, *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 16, 6663-6668, 2008.
 35. J. Bernstein, H. L. Yale, K. Losee, M. Holsing, J. Martins, W. A. Lott, The Chemotherapy of Experimental Tuberculosis. III, The Synthesis of Thiosemicarbazones and Related Compounds^{1,2}, *Journal of the American Chemical Society*, 73, 906-912, 1951.
 36. M. Ohta, R. Hagiwara, Y. Mizushima, Studies on 1,3,4-Thiadiazole Derivatives. VII, *Yakugaku Zasshi*, 73, 701-705, 1953.

Badania nad syntezą pochodnych 2-amino-1,3,4-oksadiazolu i 2-amino-1,3,4-tiadiazolu jako potencjalnych prekursorów barwników azowych

Słowa kluczowe: oksadiazole, tiadiazole, barwniki azowe

Streszczenie: Oksadiazole i tiadiazole są związkami cyklicznymi, aromatycznymi zawierającymi odpowiednio atom tlenu lub siarki oraz dwa atomy azotu w różnym położeniu. Związki te znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach życia i w przemyśle. Wykorzystywane są między innymi w medycynie, rolnictwie, inżynierii materiałowej, elektronice, metalurgii i w przemyśle środków smarnych. Pochodne 2-amino-1,3,4-oksadiazolu i 2-amino-1,3,4-tiadiazolu użyć można w celu otrzymania nowych barwników azowych, które mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle tekstylnym. Związki te wykazywać mogą również cenne właściwości biologiczne. Praca ta przedstawia wyniki badań nad otrzymywaniem pochodnych 2-amino-1,3,4-oksadiazolu i 2-amino-1,3,4-tiadiazolu jako prekursorów barwników azowych w trzyetapowej sekwencji przemian z wykorzystaniem dostępnych handlowo odczynników chemicznych. Przedstawiono tu również rezultaty modelowej reakcji dwuazowania i następczego sprzęgania dwóch pochodnych 2-amino-5-fenyl-1,3,4-oksadiazolu i 2-amino-5-fenyl-1,3,4-tiadiazolu z fenolem.

Study on the synthesis of 2-amino-1,3,4-oxadiazole and 2-amino-1,3,4-thiadiazole derivatives as potential precursors for new azo dyes

Keywords: oxadiazoles, thiadiazoles, azo dyes

Abstract: Oxadiazoles and thiadiazoles are cyclic, aromatic compounds containing respectively an oxygen or sulphur atom and two nitrogen atoms in various positions. These compounds have found application in many areas of life and in industry. They can be applied, in medicine, agriculture, material engineering, electronics, metallurgy and the lubricant industry. Derivatives of 2-amino-1,3,4-oxadiazole and 2-amino-1,3,4-thiadiazole can be used to obtain new azo dyes that can be adapted in the textile industry. These compounds may also have valuable biological properties. This work discusses the results of research on the formation of 2-amino-1,3,4-oxadiazoles and 2-amino-1,3,4-thiadiazoles as precursors of azo dyes in a three-stage transformation sequence using commercially available reagents. The study also present the results of the model transformation comprising diazotization and the subsequent coupling of 2-amino-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole and 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole with fenol.

Tomasz Poloczek¹

Analiza spawalniczych cykli cieplnych z wykorzystaniem środowiska Sysweld

1. Wstęp

Wraz z rozwojem technologii zwiększeniu ulega wdrażanie procesów spawalniczych do łączenia elementów konstrukcji oraz maszyn. Cykl cieplny opisywanych metod łączenia materiałów odgrywa istotną rolę, w jego efekcie powstaje szereg zmian dotyczących naprężeń, odkształceń czy zmian metalurgicznych, które w istotny sposób wpływają na własności eksploatacyjne uzyskanego złącza, dlatego proces spawania musi być ściśle nadzorowany podczas jego projektowania jak i wykonywania.

Symulacje numeryczne procesów spawalniczych są jednym z bardziej skomplikowanych zagadnień w dziedzinie analiz prowadzonych metodą elementów skończonych. Wynika to z mnogiej liczby czynników branych pod uwagę. Dynamiczne zmiany temperatur wynikające z oddziaływania spawalniczego cyklu cieplnego (gwałtowane nagrzewanie oraz chłodzenie) generują niepożądane odkształcenia, naprężenia oraz zmiany mechaniczne i strukturalne w wykonanym złączu. Korelacja wszystkich czynników wymaga szerokiego zakresu wiedzy umożliwiającego określenie optymalnej technologii spawania oraz parametrów prowadzenia procesu. Z racji tego stosowanie symulacji numerycznych procesów spawania jest jednym z bardziej złożonych procesów wymagających szerokiej wiedzy od inżyniera.

Dostępne na rynku pakiety służące do analiz numerycznych procesów spawania zrewolucjonizowały rynek spawalniczy. Dzięki możliwości prototypowania z wykorzystaniem tego typu środowiska można już na etapie projektowania określić rozkłady naprężeń, odkształceń czy zachodzących w materiale przemian termo-metalurgicznych pod wpływem oddziałującego spawalniczego cyklu cieplnego. Możliwość testowania różnych wariantów w postaci zróżnicowanej energii liniowej, kolejności spawania, temperatury podgrzewania czy stosowania obróbki cieplnej dają inżynierowi określony zakres rozwiązań optymalnych ograniczając w ten sposób koszty wytwarzania przy jednoczesnym zwiększeniu wiedzy na temat wpływu poszczególnych parametrów na uzyskane wyniki.

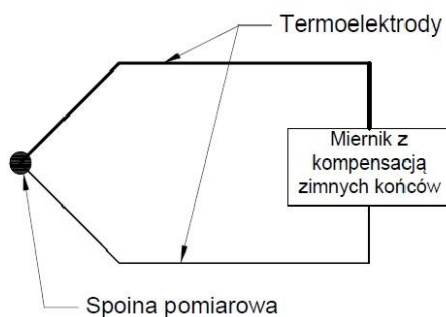
Na rynku dostępny jest szereg pakietów służących do symulowania zjawisk zachodzących podczas prowadzenia procesów spawalniczych. Jednym z popularniejszych środowisk wykorzystywanym w aplikacjach spawalniczych jest pakiet Sysweld. Oprogramowanie jest stale rozwijane i dostosowane do

¹ Tomasz.Poloczek@polsl.pl, Katedra Spawalnictwa, Mechaniczny-Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://mt.polsl.pl/>

potrzeb rynku dając możliwość symulowania całej gamy procesów spawalniczych – zgrzewania, spawania łukowego, elektronowego czy procesów z wykorzystaniem źródła promieniowania laserowego. Na uzyskanie wysokiej zbieżności danych z symulacji z rzeczywistymi procesami wpływ ma szeroka baza materiałowa dostępna w oprogramowaniu oraz ciągły rozwój programu przez jego twórców. Dzięki określeniu danych cieplno-mechanicznych dla poszczególnego materiału (tj. granica plastyczności, ciepło właściwe, współczynnik przewodnictwa cieplnego, gęstość, moduł Younga, współczynnik Poissona) z informacjami dotyczącymi kinetyki przemian fazowych można w bardzo dokładny sposób określić zmiany zachodzące w materiale i ich finalny wpływ na właściwości mechaniczne gotowego wyrobu [1-5].

2. Spawalnicze cykle cieplne

Cyklem cieplnym określa się zmiany temperatur w funkcji czasu, gdzie każdy badany punkt materiału spawanego znajduje się w obszarze zmian pola temperatur. Wpływ na uzyskany kształt spawalniczego cyklu cieplnego ma szereg czynników do których między innymi zalicza się: parametry spawania, temperaturę wstępnego podgrzewania, masę elementu oraz związaną z nią pojemność cieplną, zastosowaną metodę spawalniczą czy przewodnictwo cieplne materiału. Powstające w materiale zmiany w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury procesu spawania generują zachodzące przemiany strukturalne wpływające na właściwości plastyczne, twardość czy skłonność do tworzenia pęknięć. Połączenie danych dotyczących cykli cieplnych podczas spawania z odpowiednim programem inżynierskim umożliwia poszerzenie informacji na temat zachodzących zmian w materiale poddanemu procesowi spawania, a co za tym idzie zwiększenie świadomości spawalnika oraz kontrolę nad procesem spawania [5-6].



Rysunek 1. Schemat budowy termoelementu [Opracowanie własne]

Jedną z metod pomiaru spawalniczych cykli cieplnych jest wykorzystanie czujników termoelektrycznych. Znajdują one zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu do pomiarów temperatury gazów, cieczy oraz powierzchni. Zasada ich działania opiera się na zjawisku Seebecka. Polega ono na reakcji na zmianę temperatury poprzez wytworzenie siły termodynamicznej w termoelemencie.

Termoelement to połączone na jednym końcu dwa różne materiały (metale czyste lub stopy metali), które popularnie nazywane są termoparą, rys.1.

W utworzonym termoelemencie na skutek utrzymywania spoiny oraz zimnych końców w różnych temperaturach powstaje siła termoelektryczna, która jest wielkością mierzalną. Główną zaletą opisywanych urządzeń jest bezpośrednie przetwarzanie wielkości nieelektrycznej (temperatury), na wielkość elektryczną (napięcie). Dzięki temu istnieje możliwość przesyłania sygnałów na duże odległości oraz gromadzenie i przetwarzanie danych dotyczących badanego obiektu, przy jednoczesnej wysokiej niezawodności, prostocie budowy i niskich kosztach.

Materiały na termoelementy należy dobierać w zestawy, które w szeregu termoelektrycznym znajdują się względem siebie możliwie daleko, zapewniając w ten sposób występowanie możliwie jak największych sił termoelektrycznych. Własności termoelementów podlegają standaryzacji, a wartości sił termoelektrycznych dla poszczególnych materiałów oraz ich dopuszczalne odchyłki opisane są szczegółowo w międzynarodowej normie PN-EN 60584 oraz ITS90 [8].

3. Badania własne

Celem badań było określenie poprawności odwzorowania spawalniczego cyklu cieplnego w środowisku SYSWELD. W tym celu wykonano próby napawania stali wysokowytrzymałej S700MC o wymiarach 50x100x8 mm, której własności mechaniczne oraz skład chemiczny przedstawiono w tabeli 1. Do przeprowadzenia procesu napawania metodą MAG (135) wykorzystano urządzenie Castolin TotalArc 5000 z zastosowaniem zmechanizowanego stanowiska sterującego osiami posuwu palnika. Zastosowano następujące parametry prowadzenia procesu: natężenie prądu 150A, napięcie łuku 18V, prędkość napawania 5 mm/s. Jako materiał dodatkowy wykorzystano drut Stein-Megafil 742 B o średnicy 1,2 mm.

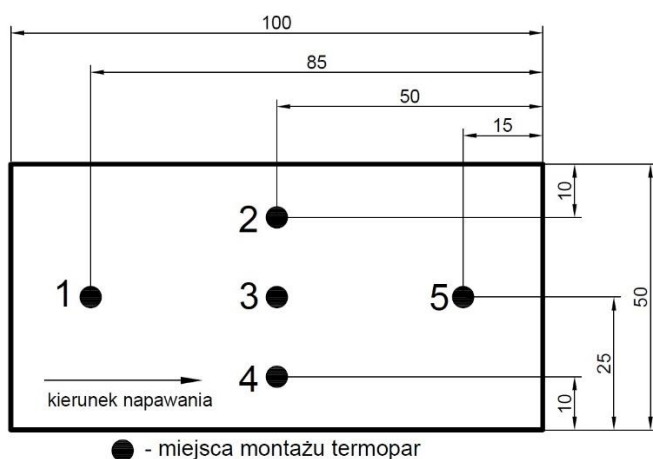
Tabela 1. Skład chemiczny oraz własności mechaniczne stali S700MC

Stężenie pierwiastków, %							
C max.	Si max.	Mn max.	Nb max.	V max.	Ti max.	P max.	S max.
0,12	0,21	2,10	0,09	0,20	0,15	0,02	0,015
Własności mechaniczne							
Wytrzymałość na rozciąganie R_m , MPa		Granica plastyczności R_e , MPa		Wydłużenie A_5 , %		Udarność KV (-20°C), J	
750 – 950		700		12		40	

Źródło: [3]

W celu akwizycji danych dotyczących spawalniczych cykli cieplnych termopary przygrzano zgodnie z rysunkiem 2 od strony przeciwnej do

przewodzenia procesu napawania, z racji maksymalnych temperatur możliwych do zarejestrowania przez wykorzystane do badań termoelementy. Zastosowano termopary typu „K” – NiCr-NiAl, których zakres pomiaru temperatur wynosi od -200 do 1200 °C. Każda z żył drutu termoparowego o grubości 0,20mm znajdowała się w izolacji z włókna szklanego, jako zewnętrzny płaszcz zastosowano impregnowane plecione włókno szklane o owalnym kształcie. Termoelementy typu „K” są to najczęściej stosowane termopary w przemyśle, charakteryzujące się liniową zależnością napięcia od temperatury. Czułość takich termopar wynosi 41 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Jako system rejestracji danych generowanych przez termoelementy zastosowano urządzenie Agilent 34970A z wewnętrznym multimetrem umożliwiającym skanowanie do 250 kanałów na sekundę.



Rysunek 2. Schemat przygrzewania termoelementów do przeprowadzenia badań
[Opracowanie własne]

Proces modelowania przeprowadzono w środowisku SYSWELD. W pierwszym etapie wykonano model trójwymiarowy napawanej blachy, który składał się z 141618 elementów skończonych z uwzględnieniem zagęszczenia wielkości siatki w miejscu oddziaływania źródła ciepła. Oprogramowanie zawiera mnogą liczbę zaimplementowanych rozwiązań dotyczących kształtu źródła ciepła. Zaprezentowany w 1984 przez Johna Goldaka model źródła w postaci podwójnej elipsoidy jest obecnie najdokładniejszym rozwiązaniem stosowanym do symulacji procesów spawania, napawania metodą MAG jak i innych procesów łukowych. Proces symulacji przeprowadzono z zastosowaniem wyżej opisanego modelu w postaci podwójnej elipsoidy, których punkt przecięcia znajduje się w płaszczyźnie określonej przez centralny punkt oddziaływania ciepła. Parametry procesu symulacji zostały szczegółowo opisane w tabeli 2. Na potrzeby badań przeprowadzono obliczenia termo-metalurgiczne zamodelowanych procesów napawania.

Tabela 2. Parametry procesu symulacji napawania stali S700MC

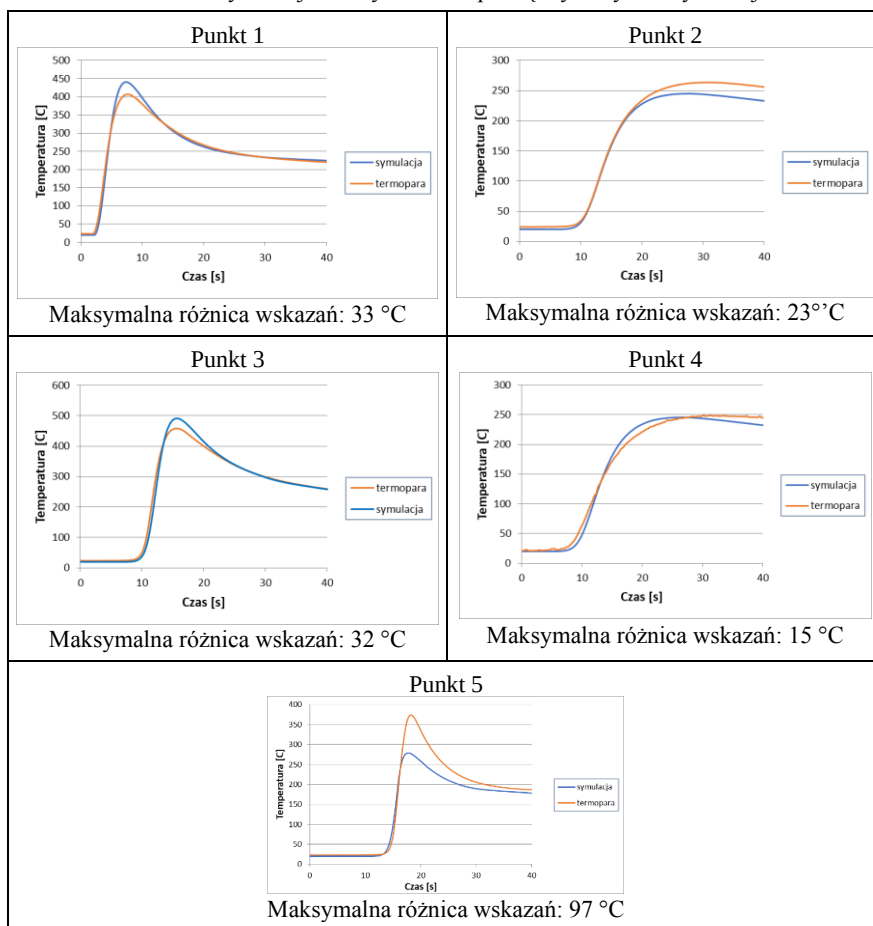
Energia liniowa [kJ/cm]	4,32
Sprawność źródła ciepła	0,8
Prędkość napawania [mm/s]	5
Model źródła ciepła	Podwójna elipsoida (Goldak)
Czas wykonywania obliczeń [s]	905

Źródło: [Opracowanie własne]

4. Analiza uzyskanych wyników

Na podstawie danych dotyczących wartości temperatury uzyskanych z procesu symulacji numerycznych oraz termopar wykreślono wykresy spawalniczych cykli cieplnych oraz określono maksymalne różnice uzyskanych danych, tab.3.

Tabela 3. Porównanie cykli cieplnych w poszczególnych punktach napawanej blachy oraz określenie wartości maksymalnej różnicy wskazań pomiędzy danymi z symulacji oraz termopar

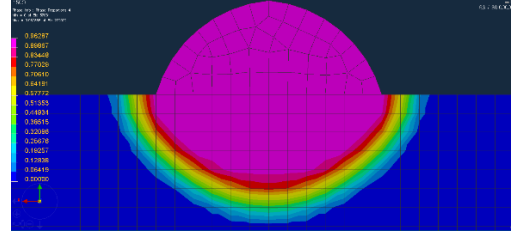
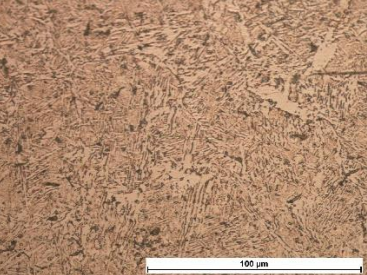


UWAGA: Oznaczenia punktów pomiarowych zgodnie z rysunkiem 2

Źródło: [Opracowanie własne]

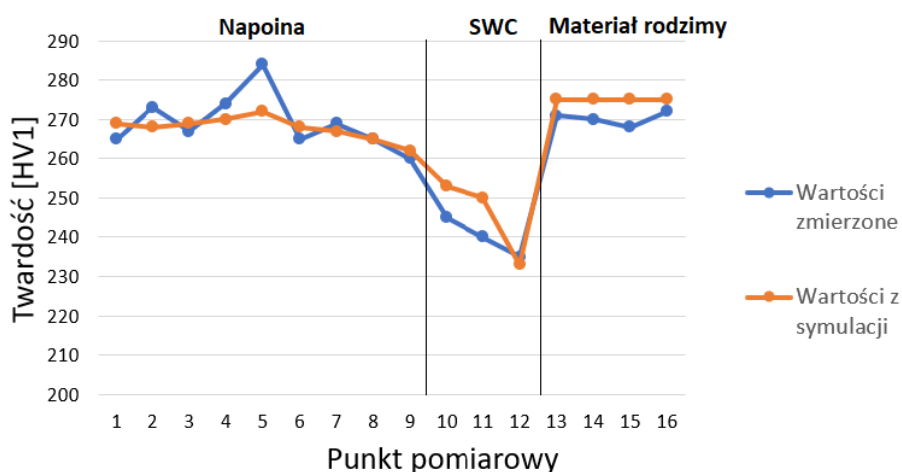
Uzyskane dane dotyczące zmian temperatury w procesu symulacji napawania są wysoko zbieżne z wartościami uzyskanymi z rzeczywistych prób przeprowadzonych przy wykorzystaniu termopar. Największe różnice pomiędzy porównywanymi danymi występowały w punkcie szczytowym ($T_{\max}$) dla każdego cyklu cieplnego. Jednym z czynników wpływających na ten fakt jest pojemność cieplna termoelementów, które przy tak dynamicznych zmianach temperatury podczas prowadzenia procesów spawalniczych mogą wprowadzać niedokładność uzyskiwanych danych. Na podstawie znajomości cykli cieplnych występujących w procesie, a szczególnie temperatury chłodzenia w zakresie 800 – 500 °C możliwe jest precyzyjne określenie rozkładu faz metalurgicznych w napoinie. Z danych uzyskanych z procesu symulacji stwierdzono występowanie struktury bainitycznej z niewielką ilością ferrytu oraz nieznaczne zahartowanie w punkcie zakończenia napoiny. Przeprowadzone badania mikrostruktury napoiny wykonane na mikroskopie świetlnym potwierdziły poprawność wyników symulacji, tab. 4.

Tabela 4. Analiza struktury poprzecznego przekroju w środkowej części napoiny

Wyniki symulacji	Wyniki obserwacji metalograficznych
 Uwaga: Bainit reprezentowany jest przez kolor różowy	 Struktura bainityczna napoiny

Źródło: [Opracowanie własne]

Środowisko Sysweld umożliwia również określenie twardości złącza w poszczególnych węzłach siatki modelu. Dla potrzeb badania wykonano pomiary twardości na zglądzie metalograficznym, a następnie porównano z danymi uzyskanymi z procesu symulacji, rys. 3. Badanie przeprowadzono metodą Vickersa na mikrotwardościomierzu Wilson Wolpert 401 MVD przy obciążeniu 1000g – czas działania wglębniaka 12 sekund. Pomiary wykonano na poprzecznym przekroju napoiny wzdłuż jednej linii pomiarowej. Uzyskane wyniki z symulacji procesu napawania i rzeczywistych pomiarów twardości charakteryzują się wysoką zbieżnością względem siebie, generując maksymalną różnicę na poziomie 10 HV.



Rysunek 3. Porównanie rzeczywistych wyników twardości z danymi procesu symulacji
[Opracowanie własne]

5. Podsumowanie

Znajomość spawalniczych cykli cieplnych jakimi poddawany jest materiał (maksymalna temperatura cyklu cieplnego oraz czas stygnięcia $t_{8/5}$) daje inżynierowi szereg informacji dotyczących własności strukturalnych i mechanicznych spawanego złącza. Testowanie różnych wariantów dotyczących parametrów takich jak: wprowadzana energia liniowa, kolejność spawania, temperatura podgrzewania czy temperatura międzysciegowa umożliwia określenie optymalnej technologii spawania w wysoce ekonomiczny sposób, który wynika z braku konieczności prowadzenia rzeczywistych prób spawania oraz kosztownych badań laboratoryjnych.

Dzięki zastosowaniu nowoczesnych rozwiązań z wykorzystaniem symulacji numerycznych istnieje możliwość określenia twardości, rozkładu faz metalurgicznych, skłonności do powstawania pęknięć przy niewielkich nakładach finansowych i znacznej oszczędności czasu.

Literatura

1. Giętka T., Ciechacki K., Kik T.: Numerical simulation of duplex steel multipass welding, Arch. Metall. Mater, 2016
2. Górka J.: Wpływ maksymalnej temperatury cyklu cieplnego na właściwości symulowanej SWC stali obrabianej termomechanicznie S700MC, Welding Technology Review, 2013
3. Padma Kumari T., Venkata Sairam S.: Finite Element Analysis of EBW Welded Joint Using SYSWELD, International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, 2013
4. Joshi S., Hildebrand J., Aloraier A. S., Rabczuk T.: Characterization of material properties and heat source parameters in welding simulation of two overlapping beads on a substrate plate, Computational Materials Science 69, 2013

-
5. Slováček M., Kik T.: Wykorzystanie analiz numerycznych procesów spawania jako wsparcia technicznego w przemyśle. Cz. 1. Wstęp do zagadnienia symulacji numerycznych procesów spawania, Biuletyn Instytutu Spawalnictwa, 2015
 6. Kik T., Slováček M., Wyględacz B.: Analiza numeryczna procesu spawania wielościgowego złącza teowego oraz obróbki cieplnej po spawaniu, Przegląd Spawalnictwa, 2016
 7. Materiały promocyjne firmy SSAB
 8. PN-EN 60584-1:2014-04: Termoelementy -- Część 1: Specyfikacje i tolerancje EMF

Analiza spawalniczych cykli cieplnych z wykorzystaniem środowiska Sysweld

Słowa kluczowe: MES, Sysweld, spawalnicze cykle cieplne, symulacja numeryczna

Streszczenie: W prezentowanej pracy zbadano dokładność odwzorowania spawalniczych cykli cieplnych przez środowisko Sysweld służące do modelowania numerycznego procesów spawalniczych. Wykonano próby napawania stali S700MC z kontrolą temperatury za pomocą termopar, a następnie przeprowadzono termo-metalurgiczną analizę numeryczną procesu. Zbadano własności dotyczące struktury oraz rozkładu twardości w napoinie. Do badań wykorzystano oprogramowanie Sysweld należące do grupy ESI Group, które pozwala na nieliniową analizę zjawisk termicznych, metalurgicznych oraz mechanicznych występujących w procesach spawalniczych z zastosowaniem metody elementów skończonych.

Analysis of welding thermal cycles based on Sysweld environment

Keywords: MES, Sysweld, welding thermal cycles, numerical simulation

Abstract: The paper presents accuracy of reproduction of welding thermal cycles obtained by the Sysweld environment dedicated for numerical modelling of welding process. The test of cladding was performed on S700MC steel with temperature control by thermocouples, then thermo-metallurgical numerical analysis of the process was carried out. Analysis of structure properties and hardness distribution were performed. Simulations were conducted with Sysweld software produced by ESI GROUP, which allows nonlinear analysis of thermal, metallurgical and mechanical phenomena occurring in welding processes with use of finite element method.

Dominik Rabsztyń¹, Klaudiusz Klarecki²

Nowa metoda wykrywania aeracji pomp wyporowych

1. Wstęp

Mimo dużego postępu technicznego w zakresie technik napędowych, użytkownicy układów z napędem hydraulicznym wciąż odnotowują wiele awarii spowodowanych skutkami aeracji cieczy roboczej. Obecność powietrza w układzie hydraulicznym jest nie tylko poważnym zagrożeniem dla poprawności działania elementów układu takich jak pompy, zawory i odbiorniki ale także prowadzi do zmian fizyko-chemicznych medium roboczego (zmiana ściśliwości, przyspieszone utlenianie, zmniejszenie własności smarnych, przyspieszenie rozkładu chemicznego dodatków uszlachetniających, itp.) [1÷4]. Aeracja skutkuje także obniżeniem sztywności hydraulicznej napędu [5÷10], a tym samym prowadzi do obniżenia dokładności pozycjonowania odbiorników, co jest istotne zwłaszcza w układach z zaworami serwohydraulicznymi i proporcjonalnymi [8]. W serwonapędach hydraulicznych i elektrohydraulicznych aeracja może nawet skutkować utratą stabilności napędu. Zapowietrzenie prowadzi także do generowania podwyższonego hałasu oraz zwiększonych drgań układu napędowego [9]. Obecnie stosowane w warunkach przemysłowych metody wykrycia aeracji oraz kawitacji w przewodzie ssawnym pompy, bazują na pomiarze drgań oraz hałasu jednostek pompowych [10÷15]. Jednak zastosowanie czujników pomiaru emisji akustycznej oraz drgań nie jest możliwe we wszystkich warunkach pracy. Dlatego też uzasadnione jest poszukiwanie nowych metod pozwalających na wykrycie szybkie wykrycie zapowietrzenia cieczy roboczej.

2. Wpływ aeracji na przyspieszone zużycie elementów pomp wyporowych

Jednym z najbardziej narażonych podzespołów układu hydraulicznego na negatywne oddziaływanie aeracji jest pompa wyporowa. Zapowietrzenie cieczy hydraulicznej na skutek wystąpienia nieszczelności przewodu ssawnego, uszkodzonego uszczelnienia wału napędowego (w pompach bez linii

¹ dominik.rabsztyn@polsl.pl, Instytut automatyzacji Procesów Technologicznych i Zintegrowanych Systemów Wytwarzania, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://cim.polsl.pl/>

² Klaudiusz.klarecki@polsl.pl, Instytut automatyzacji Procesów Technologicznych i Zintegrowanych Systemów Wytwarzania, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://cim.polsl.pl/>

odprowadzenia przecieków), niskiego poziomu cieczy w zbiorniku lub zasysania cieczy nieodpowietrzonej, prowadzi do [5, 16÷20]:

- zrywania filmu olejowego wewnątrz pompy,
- powstania problemów ze smarowaniem elementów mechanicznych,
- obniżeniem sztywności hydraulicznej c_0 cieczy roboczej,
- możliwości wystąpienia zjawiska kawitacji wewnątrz pompy,
- zwiększenia drgań oraz hałasu pracy pompy,
- spadku sprawności objętościowej η_v oraz mechaniczno-hydraulicznej η_{mh} ,
- powstania uszkodzeń mechanicznych elementów roboczych pompy.

W tabeli 1 przedstawiono wybrane uszkodzenia pomp wyporowych, spowodowanych powietrzem w przewodzie ssawnym.

Tabela 1. Wybrane uszkodzenia elementów pomp wyporowych, spowodowanych aeracją cieczy roboczej

Typ pompy	Opis uszkodzenia	Zdjęcie uszkodzenia
Wielotłoczkowa osiowa z wychylną tarczą	Zatarte oraz pozrywane stopki tłoczków	
	Zatarta tarcza zaworowa	
Łopatkowa podwójnego działania	Zatarta pokrywa z śladami wżerów kawitacyjnych	

Tabela 1 cd. Wybrane uszkodzenia elementów pomp wyporowych, spowodowanych aeracją cieczy roboczej

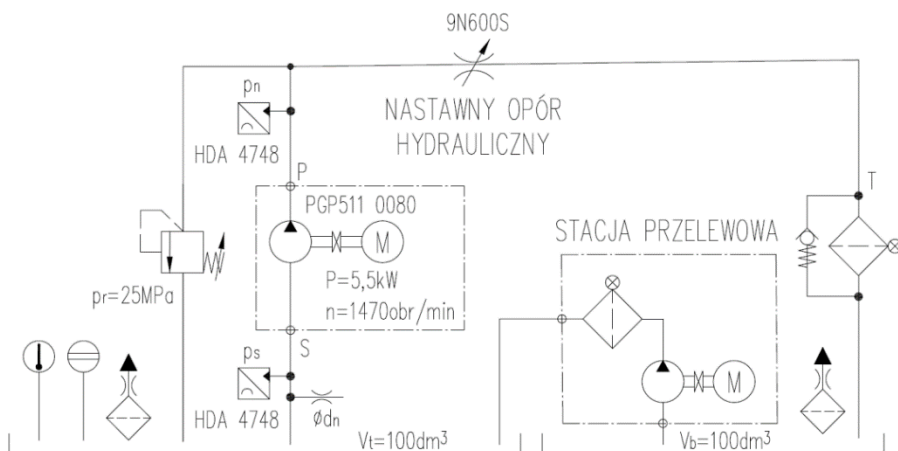
Typ pompy	Opis uszkodzenia	Zdjęcie uszkodzenia
Łopatkowa podwójnego działania	Zatarty i śladami przegrzania wirnik	

Źródło: [Opracowanie własne]

Powstałe na skutek aeracji cieczy trwałe uszkodzenia elementów roboczych w większości przypadków bezpośrednio kwalifikują pompę do remontu lub wymiany.

3. Stanowisko pomiarowe oraz plan eksperymentu

Układ pomiarowy (Rysunek 1) zbudowano z pompy zębatej o zazębieniu zewnętrznym (serii PGP511 prod. Parker Hannifin) o wydajności jednostkowej $q_p=8\text{cm}^3$, napędzanej za pomocą silnika asynchronicznego prądu przemiennego o nominalnej prędkości obrotowej $n=1470\text{obr/min}$ przy mocy $P=5,5\text{kW}$, zaworu dławiącego 9N600S (nastawa oporu hydraulicznego). Na przewodzie ssawnym i tłocznym pompy zabudowano przetworniki ciśnienia typu HDA 4748-H-0009 oraz HDA 4748-H-0250. W przewodzie ssawnym, przed przetwornikiem ciśnienia wprowadzono przyłącze pod dysze aeracyjne. Temperatura cieczy roboczej (olej mineralny typu HLP46, zgodnie z DIN51524) podczas zrealizowanego eksperymentu wynosiła $t_c=45\pm 2^\circ\text{C}$. Rejestrację wyników przeprowadzono za zastosowaniem rejestratora diagnostycznego HMG3010. Ze względu na wprowadzanie powietrza do medium, ciecz z przewodu spływowego wprowadzano do zbiornika buforowego w celu odpowietrzania, a następnie do każdej serii pomiarów przelewano do zbiornika głównego.



Rysunek 1. Uproszczony schemat stanowiska pomiarowego [Opracowanie własne]

Przebieg pomiarów zrealizowano zgodnie z tabelą 2. Do zmiennych parametrów należało ciśnienie w linii tłocznej p oraz średnica dyszy ϕ_{dn} . Porównano wyniki pulsacji ciśnienia cieczy niezapowietrzanej z cieczą o różnym stopniu zapowietrzenia. Zapowietrzenie wprowadzano poprzez zmianę średnicy dyszy.

Tabela 2. Plan eksperymentu wpływu nieszczelności przewodu ssawnego na przebieg pulsacji ciśnienia w linii tłocznej pompy

Lp	Oznaczenie badania	Średnica dyszy ϕ_{dn} [mm]	Ciśnienie nominalne p [MPa]	Lp	Oznaczenie badania	Średnica dyszy ϕ_{dn} [mm]	Ciśnienie nominalne p [MPa]
1	BA25	brak dyszy	2,5	21	A05_25	0,5	2,5
2	BA50		5	22	A05_50		5
3	BA100		10	23	A05_100		10
4	BA150		15	24	A05_150		15
5	BA200		20	25	A05_200		20
6	A02_25	0,2	2,5	26	A08_25	0,8	2,5
7	A02_50		5	27	A08_50		5
8	A02_100		10	28	A08_100		10
9	A02_150		15	29	A08_150		15
10	A02_200		20	30	A08_200		20
11	A03_25	0,3	2,5	31	A1_25	1	2,5
12	A03_50		5	32	A1_50		5
13	A03_100		10	33	A1_100		10
14	A03_150		15	34	A1_150		15
15	A03_200		20	35	A1_200		20
16	A04_25	0,4	2,5				
17	A04_50		5				
18	A04_100		10				
19	A04_150		15				
20	A04_200		20				

Źródło: [Opracowanie własne]

Na Rysunku 2 przedstawiono przygotowany do eksperymentu zestaw dysz aeracyjnych o sześciu średnicach przepływowych ϕ dn. Czynna długość każdej z dysz wynosi $L_d=13\text{mm}$.



Rys. 14.2 Zastosowane podczas eksperymentu dysze aeracyjne [Opracowanie własne]

Analizę zapowietrzenia przewodu ssawnego przeprowadzono w dziedzinie czasu oraz częstotliwości. Analizę w dziedzinie czasu przeprowadzono w celu wyznaczenia wartości międzyszczytowej ciśnienia tłoczenia Δp . Analizę w dziedzinie częstotliwości przeprowadzono pod kątem identyfikacji nieprawidłowości odpowiedzi częstotliwościowej badanej pompy, co może zostać użyte do wykrycia zapowietrzenia cieczy roboczej [21, 22].

4. Wyniki badań eksperymentalnych

Częstotliwość próbkowania sygnałów rejestrowanych w trakcie badań laboratoryjnych wynosiła $f_s=10\text{kHz}$. Średnie wartości ciśnienia wyznaczono na podstawie 500ms przebiegu czasowego, natomiast do obróbki danych metodą FFT przyjęto 16384 próbek analizowanych w funkcji okna Hamminga. W tabeli 3 przedstawiono wyniki pomiarów pulsacji ciśnienia w dziedzinie czasu.

Tabela 3. Wybrane wyniki badań analizowane w dziedzinie czasu

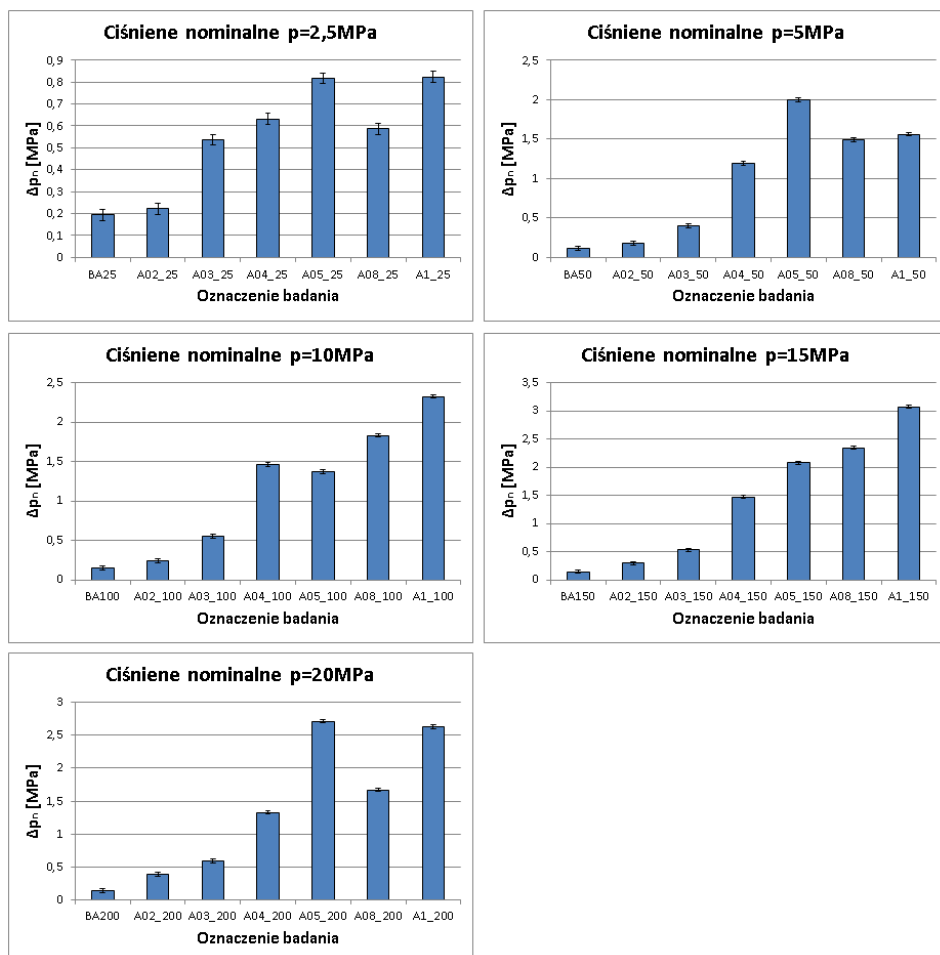
Oznaczenie badania	Ciśnienie w przewodzie ssawnym p_s [MPa]	Wyniki analizy w domenie czasu			
		$p_{\min}$ [MPa]	$p_{\max}$ [MPa]	Δp_n [MPa]	$\Delta p_n\%$ [%]
BA25	-0,005	2,393	2,587	0,194	7,79
BA50	-0,005	4,958	5,072	0,114	2,27
BA100	-0,005	9,936	10,087	0,151	1,51
BA150	-0,005	15,044	15,187	0,143	0,95
BA200	-0,005	20,029	20,165	0,136	0,68
A02_25	-0,005	2,386	2,608	0,222	8,84
A02_50	-0,005	4,9	5,079	0,179	3,57
A02_100	-0,005	9,9	10,144	0,244	2,43
A02_150	-0,005	14,872	15,173	0,301	2
A02_200	-0,005	19,714	20,101	0,387	1,94

Tabela 3 cd. Wybrane wyniki badań analizowane w dziedzinie czasu

Oznaczenie badania	Ciśnienie w przewodzie ssawnym p_s [MPa]	Wyniki analizy w domenie czasu			
		p_{min} [MPa]	p_{max} [MPa]	Δp_n [MPa]	$\Delta p_{n\%}$ [%]
A03_25	-0,005	2,121	2,658	0,537	21,16
A03_50	-0,005	4,8	5,194	0,394	7,75
A03_100	-0,005	9,678	10,23	0,552	5,55
A03_150	-0,005	14,635	15,173	0,538	3,61
A03_200	-0,005	19,635	20,223	0,588	2,94
A04_25	-0,005	2,092	2,723	0,631	25,31
A04_50	-0,005	4,163	5,352	1,189	23,82
A04_100	-0,005	9,299	10,76	1,461	14,51
A04_150	-0,005	14,399	15,875	1,476	9,71
A04_200	-0,005	19,949	20,574	1,325	6,67
A05_25	-0,005	1,942	2,753	0,817	32,35
A05_50	-0,005	3,632	5,631	1,999	39,11
A05_100	-0,005	9,549	10,918	1,369	13,61
A05_150	-0,005	13,976	16,054	2,078	13,81
A05_200	-0,005	17,966	20,681	2,715	13,07
A08_25	-0,005	2,193	2,78	0,587	23,57
A08_50	-0,005	4,177	5,667	1,49	29,66
A08_100	-0,005	8,969	10,803	1,834	18,19
A08_150	-0,005	13,539	15,889	2,35	15,86
A08_200	-0,005	19,041	20,71	1,669	8,38
A1_25	-0,005	2,142	2,966	0,824	33,47
A1_50	-0,005	4,163	5,724	1,561	31,35
A1_100	-0,005	8,525	10,853	2,328	23,24
A1_150	-0,005	13,317	16,39	3,073	20,56
A1_200	-0,005	17,916	20,545	2,629	13,36

Źródło: [Opracowanie własne]

Na rysunku 3 przedstawiono w sposób graficzny wyniki badań zamieszczone w tabeli 3.

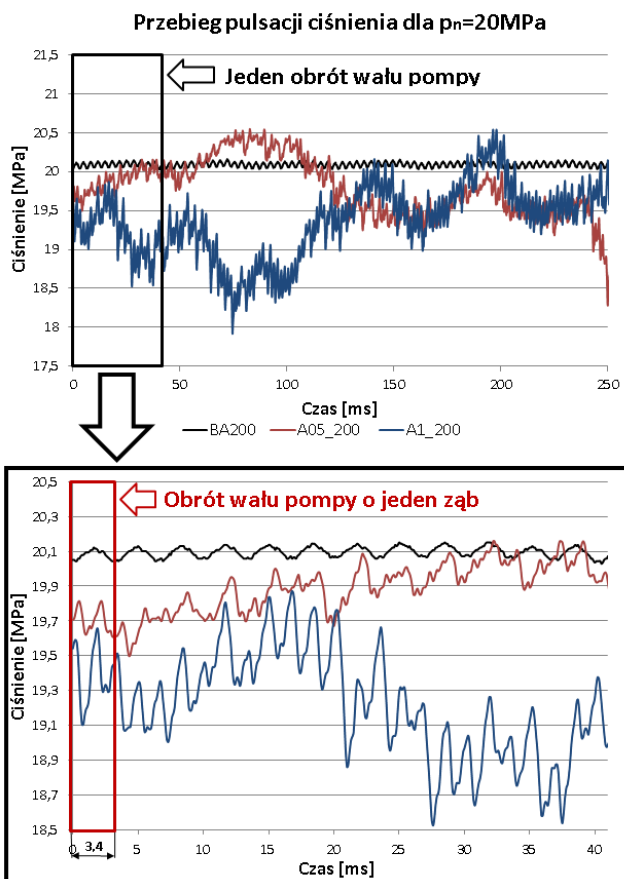


Rysunek 3. Graficznie przedstawienie wpływu zapowietrzenia przewodu ssawnego na zmiany przebiegu pulsacji ciśnienia [Opracowanie własne]

Analizując otrzymane wyniki pomiarów zaobserwowano, że w przypadku niezapowietrzonej cieczy hydraulicznej, wartości pulsacji ciśnienia nie przekraczały 0,2MPa. Przebiegi w przypadku braku aeracji charakteryzują się regularnością i powtarzalnością. Czasy pomiędzy poszczególnymi pulsami ciśnienia są związane prędkością obrotową silnika napędowego, jego poślizgiem, a także liczbą elementów wyporowych pompy i wynoszą od 3,3ms do 3,4ms.

Zapowietrzenie przewodu ssawnego skutkuje znacznym wzrostem amplitudy i częstotliwości pulsacji ciśnienia w linii tłocznej. Wraz ze wzrostem wartości ciśnienia p oraz zwiększaniem średnicy dyszy aeracyjnej ϕ_{d_n} , wartość pulsacji rośnie. Wartość pulsacji ciśnienia podczas badania o oznaczeniu A1_150 ($\Delta p_{A1_150}=3,073\text{MPa}$) wzrosła ponad piętnastokrotnie, w odniesieniu do przebiegu pulsacji niezapowietrzonej cieczy. Przebiegi zapowietrzonej cieczy charakteryzują się nieregularnością przebiegu oraz brakiem powtarzalności.

Wybrane przebiegi pulsacji ciśnienia w funkcji czasu przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4. Wybrane przebiegi pulsacji ciśnienia (eksperymenty BA200, A05_200, A1_200)
[Opracowanie własne]

W czasie prowadzenia badań zaobserwowano także znaczny wzrost hałasu pracy pompy podczas zwiększania średnic aeracyjnych ϕ_{dn} oraz zwiększania wartości ciśnienia w linii tłocznej p.

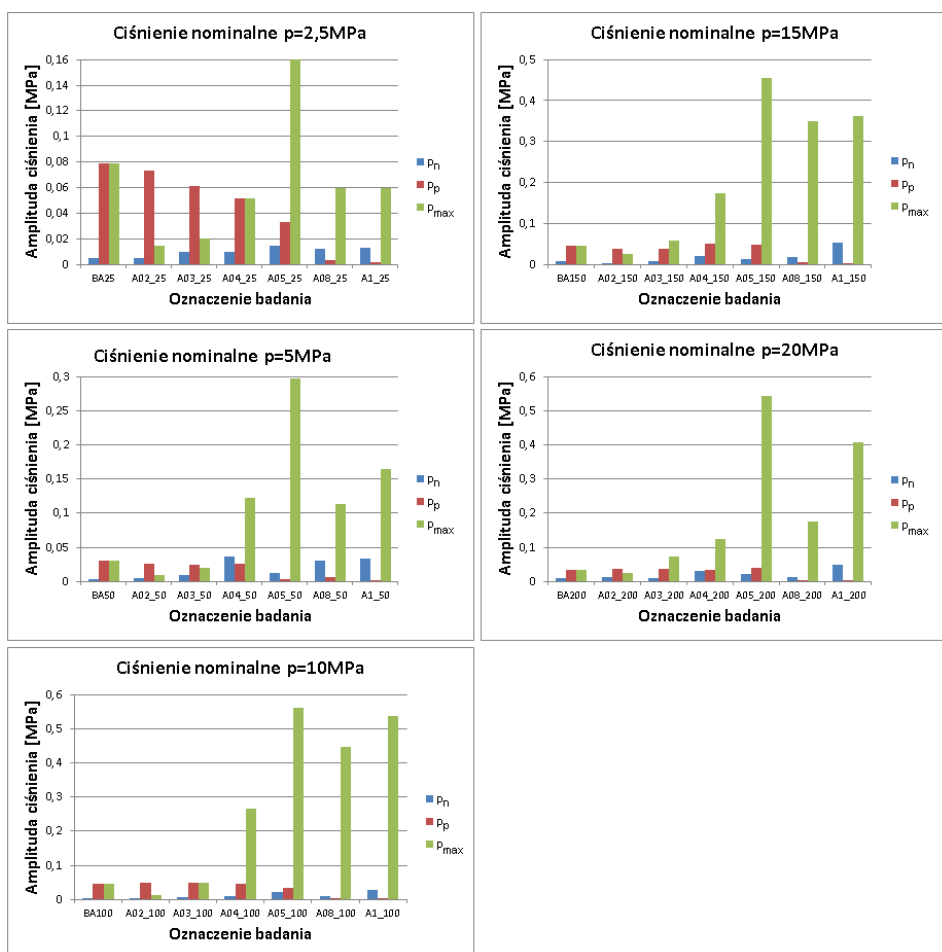
W tabeli 4 przedstawiono wyniki pomiarów pulsacji ciśnienia przeanalizowanych w dziedzinie częstotliwości. Częstotliwości dominujących pików ciśnienia wynikają z: wirowania wału pompy oraz wchodzenia kolejnych zębów kół zębatych pompy w fazę tłoczenia.

Tabela 4. Wybrane wyniki badań analizowane w dziedzinie częstotliwości

Oznaczenie badania	Analiza w domenie częstotliwości			
	p_n dla $\approx 25\text{Hz}$ [MPa]	p_p dla $\approx 300\text{Hz}$ [MPa]	Maksymalna amplituda ciśnienia p_{p_max} [MPa]	Częstotliwość f_{max} dla p_{p_max} [Hz]
BA25	0,004	0,076	0,076	≈ 300
BA50	0,004	0,044	0,044	≈ 300
BA100	0,006	0,051	0,051	≈ 300
BA150	0,001	0,045	0,045	≈ 300
BA200	0,011	0,034	0,034	≈ 300
A02_25	0,0041	0,0732	0,0732	≈ 300
A02_50	0,0053	0,0326	0,0326	≈ 300
A02_100	0,008	0,0516	0,0516	≈ 300
A02_150	0,0025	0,0492	0,0492	≈ 300
A02_200	0,0146	0,037	0,037	≈ 300
A03_25	0,0132	0,0609	0,0609	≈ 300
A03_50	0,0056	0,0322	0,0322	≈ 300
A03_100	0,0215	0,0514	0,0563	7,2
A03_150	0,017	0,0516	0,073	6
A03_200	0,033	0,04	0,0888	2,4
A04_25	0,0181	0,0502	0,06	2,4
A04_50	0,032	0,0287	0,164	7,2
A04_100	0,036	0,05	0,285	3,6
A04_150	0,062	0,05	0,244	6
A04_200	0,048	0,0395	0,1399	2,4
A05_25	0,0232	0,0292	0,2187	2,4
A05_50	0,011	0,018	0,4608	3,6
A05_100	0,0624	0,0439	0,583	1,2
A05_150	0,0187	0,0498	0,452	3,6
A05_200	0,0266	0,0398	0,413	6
A08_25	0,166	0,0292	0,219	2,4
A08_50	0,0252	0,018	0,461	3,6
A08_100	0,063	0,0363	0,4838	2,4
A08_150	0,0233	0,0498	0,45	3,6
A08_200	0,1347	0,0445	0,1685	2,4
A1_25	0,0353	0,0106	0,055	7,6
A1_50	0,0476	0,0285	0,23	6
A1_100	0,0373	0,025	0,6456	1,2
A1_150	0,0624	0,0382	0,543	3,6
A1_200	0,0382	0,0471	0,282	3,6

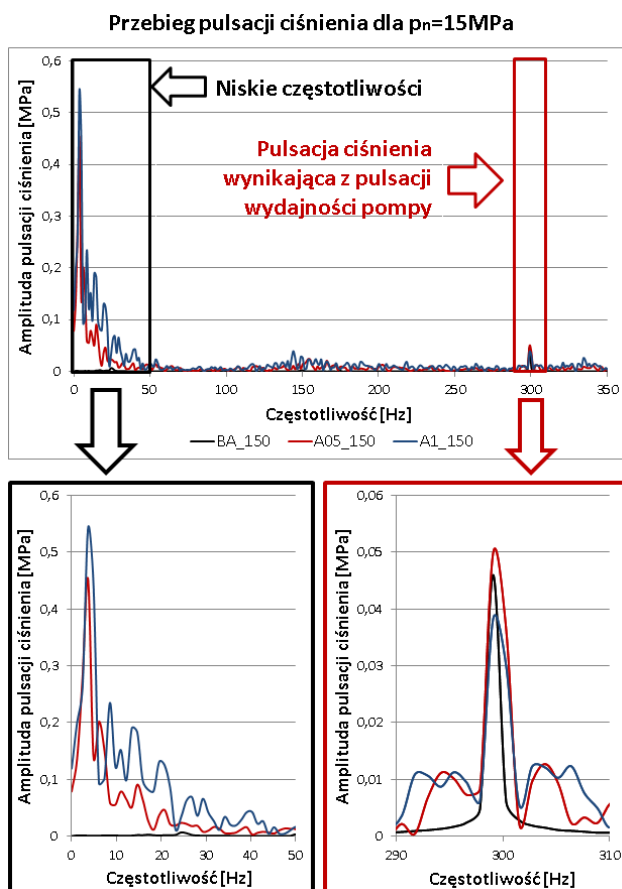
Źródło: [Opracowanie własne]

Na rysunku 5 przedstawiono w sposób graficzny wyniki badań zamieszczone w tabeli 4.



Rysunek 5. Graficznie przedstawienie wpływu zapowietrzenia na wartość amplitud ciśnienia w domenie częstotliwości [Opracowanie własne]

Wybrane widma pulsacji ciśnienia (eksperymenty BA150, A05_150 oraz A1_150) przedstawiono na rysunku 6.



Rysunek 6. Wybrane widma pulsacji ciśnienia (eksperymenty BA150, A05_150 oraz A1_150)
[Opracowanie własne]

5. Analiza otrzymanych wyników badań

Wyniki badań eksperymentalnych jednoznacznie potwierdzają istnienie zależności pomiędzy nieszczelnością przewodu ssawnego pompy wporowej, a przebiegiem pulsacji ciśnienia w linii tłocznej. Zauważono również, że podciśnienie na linii ssawnej badanej pompy było stałe i nie zależało od stopnia zapowietrzenia przewodu.

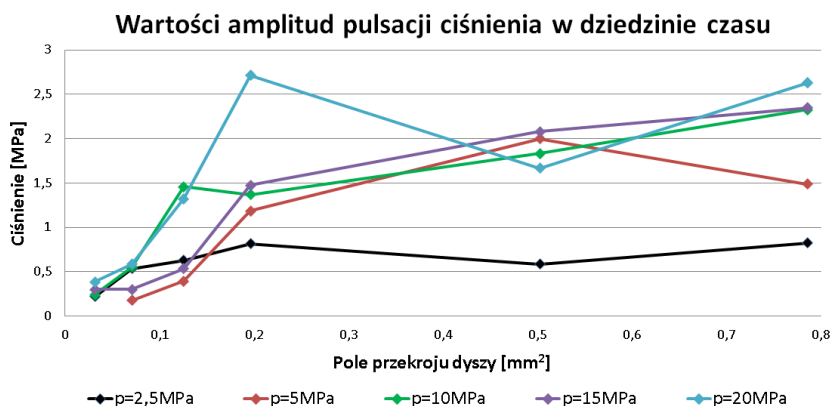
W takim przypadku można domniemywać, że przepływ powietrza przez dysze aeracyjne może być uzależniony od ich pola przekroju. Poniżej przedstawiono przebiegi zależności amplitud maksymalnych pików ciśnienia od pola przekroju dysz aeracyjnych.

Otrzymane wyniki badań wskazują, że największy wzrost amplitud pulsacji ciśnienia tłoczenia występuje dla zakresu pól przekrojów odpowiadających

dyszom aeracyjnym o średnicach od $\phi_{dn}=0,2\div 0,5\text{mm}$. Również w tym zakresie średnic można dopatrywać się liniowej zależności pomiędzy polem przekroju nieszczelności na linii ssawnej i amplitudami pulsacji ciśnienia.

Amplituda pulsacji ciśnienia tłoczenia jest mniej wrażliwa na dalsze zwiększanie przekroju dysz aeracyjnych – w zakresie średnic od $\phi_{dn}=0,5\div 1\text{mm}$.

Na rysunku 7 przedstawiono wpływ pola przekroju dysz aeracyjnych na wartości amplitud ciśnienia w dziedzinie czasu.



Rysunek 7. Wpływ przekroju dysz aeracyjnych na wartość amplitud ciśnienia w dziedzinie czasu
[Opracowanie własne]

Konkludując, otrzymane wyniki wydają się wskazywać na to, że wystarczy niewielka nieszczelność przewodu ssawnego lub innego elementu zamykającego przestrzeń ssawną pompy wyporowej (dla badanej pompy PGP511 wynosząca około $0,2\text{mm}^2$) aby wystąpiły silne pulsacje ciśnienia tłoczenia. Co więcej, dalsze zwiększanie się nieszczelności nie musi skutkować liniowym przyrostem amplitudy pulsacji ciśnienia. Należy zauważyć, że nie oznacza to wcale tego, jakoby sam stopień aeracji cieczy roboczej się nie zmieniał. Ustalenie zależności pomiędzy wielkością nieszczelności linii ssawnej, a względną aeracją cieczy roboczej wymaga przeprowadzenia osobnych badań.

Poza tym zauważono, że w przypadku niezapowietrzonej cieczy amplituda pulsacji ciśnienia spowodowana chwilową zmianą wydajności pompy od wchodzenia zębów w przypór jest znacznie większa od pulsacji wynikających z mimośrodowości kół zębatych pompy. Wzrost wartości ciśnienia skutkuje zwiększeniem amplitudy pulsacji ciśnienia wynikającej z prędkości obrotowej wału. Najwyższa amplituda pulsacji ciśnienia występuje przy częstotliwości wynikającej z wchodzenia zębów w przypór (częstotliwość $\approx 300\text{Hz}$). W niezapowietrzonej cieczy, w zakresie niskich częstotliwości (poniżej 20Hz), nie zaobserwowano pulsacji ciśnienia.

Najwyższe wartości amplitudy pulsacji ciśnienia dla analizowanych wartości ciśnienia w linii tłocznej zarejestrowano przy niskich częstotliwościach. Znaczne zwiększenie wartości pulsacji ciśnienia z powodu zapowietrzenia cieczy roboczej

prowadzi do przyspieszonego zużycia zmęczeniowego elementów systemu hydraulicznego [23].

6. Podsumowanie

Przeprowadzone badania potwierdziły prawdziwość postawionej tezy, że istnieje silna zależność pomiędzy pulsacjami ciśnienia tłoczenia pompy wyporowej, a aeracją cieczy hydraulicznej spowodowaną nieszczelnością na linii ssawnej. Tym samym monitorowanie parametrów pulsacyjnych pracy pompy pozwala na wykrycie nawet niewielkiej objętości powietrza w linii tłocznej pompy.

Zauważono także, że w warunkach aeracji cieczy roboczej w pulsacjach ciśnienia nie dominuje częstotliwość wynikająca z dołączania się kolejnych komór roboczych pompy do linii tłocznej (w przypadku pompy zębatej jest ona równoznaczna częstotliwości wchodzenia zębów kół zębatach w przypór). W takich przypadkach najsilniejsze są niskoczęstotliwościowe pulsacje ciśnienia tłoczenia, nie przekraczające 8Hz. Takie przebiegi można zarejestrować przemysłowymi czujnikami ciśnienia, których pasmo przenoszenia sygnału ciśnienia jest wielokrotnie szersze. Jednocześnie można zauważyć, że dzięki temu rejestracja sygnału ciśnienia może odbywać się z mniejszą częstotliwością próbkowania (co najmniej 3-krotnie większą od częstotliwości spodziewanych pulsacji wynikających z aeracji cieczy roboczej) co znacznie ułatwi archiwizowanie danych z czujników monitorujących pracę pomp wyporowych.

Literatura

1. Dindorf R.: Napędy płynowe. Podstawy teoretyczne i metody obliczania napędów hydrostatycznych i pneumatycznych, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2009.
2. Koralewski J.: Wpływ lepkości i ściśliwości zapowietrzonego oleju na wyznaczenie strat objętościowych w pompie tłokowej o zmiennej wydajności. Napędy i Sterowanie 11 (2013), s. 118-132
3. [103] Kotnis G.: Budowa i eksploatacja układów hydraulicznych w maszynach. Wydawnictwo KaBe, 2011.
4. Stryczek S.: Napęd hydrostatyczny, tom I elementy, WNT, Warszawa 2005.
5. Bagiński J., Niełacny M.: Modele obliczeniowe uderzenia hydraulicznego z uwzględnieniem wydzielonego powietrza i kawitacji. Archiwum Hydrotechniki 33/3 (1986), s. 259-266.
6. Jędrzykiewicz Z., Pluta J., Stojek J.: Napęd i sterowanie hydrauliczne. Wydawnictwo Akademii Górniczo-Hutniczej 2004, Kraków.
7. Jędrzykiewicz Z.: Projektowanie układów hydrostatycznych. Podstawy metodyczno-obliczeniowe. Skrypt Uczelniany AGH nr 1313, Kraków, 1992.
8. Jędrzykiewicz Z., Stojek J., Rosikowski P.: Napęd i Sterowanie Hydrostatyczne. Wydawnictwo Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków 2017.
9. Kollek W., Kudźma Z., Rutański J.: Poziom hałasu elementów hydraulicznych zależny od czynników przepływowych. Hydraulika i Pneumatyka 25/5 (2005), s. 17-21.

10. Hajnayeb A, Azizi R, Ghanbarzadeh A, Changizian M.: Vibration-based Cavitation Detection in Centrifugal Pumps. *Diagnostyka* 18/3 (2017), s. 77-83 (w języku angielskim).
11. Huan Z.: Cavitation Effect to the Hydraulic Piston Pump Flow Pulsation. *Applied Mechanics and Materials* 599-601 (2014), s. 230-236 (w języku angielskim).
12. Kollek W., Kudźma Z., Stosiak M.: Analiza kawitacji w układach hydraulicznych maszyn roboczych z wykorzystaniem badań akustycznych. *Problemy rozwoju maszyn roboczych*, [Dokument elektroniczny]: XXVI konferencja naukowa: materiały konferencyjne, Zakopane, 27-31.01.2013/ red. Janusz Szpytko. Kraków: Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Hutniczego, 2013, s. 1-10.
13. Kudźma Z., Mackiewicz O.: Badanie zjawiska kawitacji w pompach wyporowych. *Pomiary Automatyka Robotyka* 1/20 (2016), s. 17-23.
14. McNulty P. J., Pearsall I. S.: Cavitation Inception in Pumps. *Journal of Fluids Engineering* 104/1, (1982), s. 99-104 (w języku angielskim).
15. Zhou J., Vacca A., Casoli P.: A Novel Approach for Predicting the Operation of External Gear Pumps Under Cavitating Conditions. *Simulation Modelling Practice and Theory* 45 (2014), s. 35-49.
16. EATON Vickers: Hydraulic Hints & Trouble Shooting Guide. www.eaton.com/ecm/groups/public/@pub/@eaton/@hyd/documents/content/ct_233701.pdf (w języku angielskim).
17. Eaton Vickers: Pump failure Analysis. V-PUOV-TS001-E (2002).
18. Hancock K. M., Zhang Q.: A Hybrid Approach to Hydraulic Vane Pump Condition Monitoring and Fault Detection. *Transactions of the ASABE* 49/4 (2006), s. 1203-1211 (w języku angielskim).
19. Ickiewicz J.: Zagadnienia zanieczyszczenia cieczy roboczych i ich wpływ na zużycie elementów układu hydraulicznego. *Materiały kongresowe Hydropneumatica '95* (1995), s. 26-34.
20. Weeks J.: Cavitation or Aeration? You Can Hear the Difference! *Hydraulics & Pneumatics* 8 (2015), s. 32-34 (w języku angielskim).
21. Rabsztyn D., Klarecki K.: Experimental Tests of Pressure Pulsation of Gear Pumps. *Proceedings of the 13th International Scientific Conference: Computer aided engineering*, Polanica Zdrój, 22-25 June 2016. Eds.: Eugeniusz Rusiński, Damian Pietrusiak. Cham : Springer, 2017, s. 461-470 (w języku angielskim).
22. Rabsztyn D.: Experimental Tests of the Influence of Air on the Pressure Pulsation on Gear Pump Pressure Line. *Selected Engineering Problems* 7 (2016), s. 43-48 (w języku angielskim).
23. Osiński P., Bury P., Cieśliski R., Lorek L.: Badania trwałościowe niskopulsacyjnej pompy zębatej. *Napędy i Sterowanie* 11 (2018), s. 130-132.

Nowa metoda wykrywania aeracji pomp wyporowych

Słowa kluczowe: hydraulika siłowa, pulsacja ciśnienia, aeracja cieczy hydraulicznej, pompy wyporowe

Streszczenie: W publikacji przedstawiono badania związane z analizą wpływu nieszczelności przewodu ssawnego, powodującej zapowietrzenie cieczy roboczej na zmianę przebiegu pulsacji ciśnienia w linii tłocznej pompy. Autorzy postawili tezę, twierdzącą że istnieje możliwość wykrycia aeracji cieczy hydraulicznej za pomocą monitorowania, a następnie analizy przebiegu pulsacji ciśnienia tłoczenia stosując typowe przemysłowe przetworniki pomiaru ciśnienia. Przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych wpływu nieszczelności przestrzeni ssawnej pompy wyporowej na przebieg pulsacji ciśnienia tłoczenia. Cykl pomiarów przeprowadzono dla sześciu wartości nieszczelności, pięciu nastaw ciśnienia tłoczenia p oraz stałej temperatury cieczy roboczej. Uzyskane wyniki badań przeanalizowano w dziedzinie czasu oraz częstotliwości.

New method of aeration detection in positive displacement pump

Keywords: hydrostatic drives, pressure pulsation, hydraulic fluid aeration, positive displacement pumps

Abstract: The paper presents the analysis of the influence of leakage in a suction line, which causes aeration of hydraulic fluid, on pulsation in the pump discharge line. The authors claim that it is possible to detect an aeration of hydraulic fluid via monitoring the pressure pulsation, using typical industrial pressure transducers. The results of experimental research regarding the influence of leakage in the positive displacement pump's sucking line on the pressure pulsation were presented. A measurement cycle was carried out for six leakage values, five values of pressure and a constant temperature of working fluid. The results were analysed in time and frequency domain.

Weronika Smok¹, Wiktor Matysiak², Tomasz Tański³

Ukierunkowane kompozytowe nanowłókna PEO/HA z dodatkiem nanocząstek srebra

1. Wstęp

W ostatnich latach w medycynie zaobserwować można rosnące zainteresowanie nanomateriałami. Zaslugują one na szczególną uwagę ze względu na swoje unikatowe własności, które wynikają z ich rozmiarów [1,2].

Materiały stosowane w medycynie powinny charakteryzować się przede wszystkim biokompatybilnością, a więc nie mogą wywoływać silnej i zagrażającej zdrowiu reakcji organizmu, a także odpowiednimi własnościami mechanicznymi. Z uwagi na to, że konwencjonalne materiały nie zawsze są w stanie sprostać wymaganiom, poszukuje się nowych rozwiązań. Nanomateriały to najbardziej interesujący kandydaci do zastosowań w inżynierii tkankowej, druku tkanek, a także jako opatrunki [1,2].

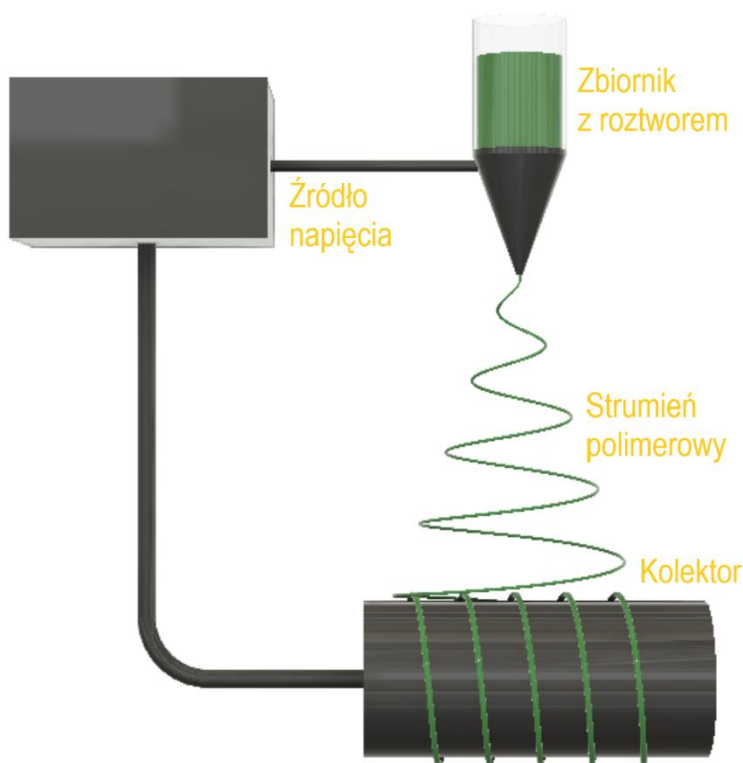
Obecnie jednymi z najpopularniejszych nanomateriałów są nanowłókna polimerowe, które znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu, np. elektronice, optyce, filtracji i przemyśle tekstylnym. Mogą one być wytwarzane różnymi metodami takimi jak ciągnięcie, synteza według szablonu, samoorganizacja molekularna czy metoda rozdziału faz, jednak najczęściej wykorzystywana jest metoda elektroprzędzenia [3]. Elektroprzędzenie to proces wytwarzania nanowłókien ze stopionych polimerów lub z ich roztworów przy pomocy pola elektrycznego. Włókna otrzymane tą metodą charakteryzują się znaczną długością, sięgającą do kilku metrów. Jest to metoda powtarzalna i umożliwia sterowanie własnościami włókien w zależności od zastosowanych parametrów [4].

Stanowisko do elektroprzędzenia składa się ze zbiornika na polimer zakończonych dyszą, źródła wysokiego napięcia oraz uziemionego kolektora, na którym osadzają się nanowłókna. Polimer wypychany z dyszy zostaje poddany działaniu sił pola elektrostatycznego i uzyskuje kształt włókna, które ruchem spiralnym porusza się w stronę kolektora tworząc nanowłókninę (Rys. 1) [4, 5].

¹ weronika.smok@polsl.pl, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://strona.polsl.pl/>

² wiktormatysiak@polsl.pl, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://strona.polsl.pl/>

³ tomasz.tanski@polsl.pl, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://strona.polsl.pl/>



Rysunek 1. Schemat stanowiska do elektroprzędzenia na obrotowy kolektor [Opracowanie własne]

Wysokie napięcie powoduje wzbudzenie ładunków w roztworze polimerowym znajdującym się w dyszy. Po przekroczeniu krytycznej liczby ładunków wewnątrz kropli roztworu na końcu dyszy następuje uformowanie strumienia, co skutkuje powstaniem tzw. stożka Taylora. Powstały strumień przesuwają się w stronę uziemionego kolektora o niższym potencjale [6].

1.1. Parametry elektroprzędzenia

Własnościami produktów elektroprzędzenia steruje się za pomocą wielu parametrów roztworu przędzalniczego, procesu i otoczenia. Aby możliwe było przeprowadzenie procesu elektroprzędzenia, roztwór musi charakteryzować się odpowiednimi własnościami, do których zalicza się lepkość, przewodność właściwą, lotność rozpuszczalnika i stała dielektryczna.

W trakcie procesu elektroprzędzenia wpływ na morfologię i własności nanowłókien mają zastosowane napięcie, dystans między dyszą a kolektorem, prędkość przepływu roztworu, a także średnica dyszy. Odpowiednio wysokie napięcie (dodatnie lub ujemne powyżej 6 kV) jest konieczne do zainicjowania procesu elektroprzędzenia i wytworzenia stożka Taylora na końcu dyszy. Wysokie napięcie umożliwia lepsze rozciąganie się strumienia i prowadzi do

otrzymania włókien suchszych i o mniejszej średnicy, co jest zjawiskiem pożądanym. Istotna jest szybkość podawania roztworu do układu. Wraz z jej wzrostem zwiększa się średnica włókien, korzystniejsza zatem jest mniejsza szybkość przepływu, gdyż pozwala na odparowanie rozpuszczalnika, którego resztki mogłyby się stapiać w miejscach kontaktu i formować włókninę [4, 7]. Średnica dyszy także nie pozostaje bez wpływu na otrzymane włókna. Igły o niewielkiej średnicy umożliwiają otrzymanie włókien o mniejszej średnicy, ale jednocześnie istnieje ryzyko zapchania się igły, co sprawi, że wytłoczenie kropli roztworu okaże się niemożliwe [4].

Poza parametrami roztworu i procesu na morfologię nanowłókien wpływ mają również warunki otoczenia takie jak wilgotność i temperatura. Przeprowadzanie procesu elektroprzędzenia przy wysokiej wilgotności powietrza może skutkować kondensacją wody na powierzchni nanowłókien, co w konsekwencji prowadzi do powstawania na powierzchni porów [4, 7]. Temperatura nie pozostaje bez wpływu na szybkość odparowania rozpuszczalnika. Im jest ona wyższa tym mniejsza lepkość roztworu i większa rozpuszczalność polimeru w rozpuszczalniku. Zatem, podwyższona temperatura umożliwia rozciąganie włókien z wysoką intensywnością i prowadzi do otrzymania włókien o bardziej jednorodnych średnicach [4, 7].

1.2. Nanowłókna w medycynie

Wytwarzanie włókien o kontrolowanych wymiarach, ułożeniu czy porowatości stwarza wiele możliwości wykorzystania ich unikatowych właściwości do celów leczniczych. Ich duży potencjał aplikacyjny wykorzystywany jest w wielu dziedzinach medycyny, systemach dostarczających leki, inżynierii tkankowej oraz opatrunkach [8, 9].

1.2.1. Inżynieria Tkankowa

W ciągu ostatnich lat poszukiwano materiałów i metod wytwarzania szkieletów spełniających wymagania inżynierii tkankowej. Na tle innych materiałów wyróżniają się szkielety wytworzone z nanowłókien metodą elektroprzędzenia [9].

Materiały na szkielety tkanek muszą być wybierane bardzo uważnie aby spełniły one główne wymaganie, jakim jest biokompatybilność z komórkami ludzkimi. Wymagania te spełniają polimery naturalne, które mają zbliżoną lub niemal identyczną budowę makromolekularną do substancji występujących w ciele człowieka. Do najczęściej wykorzystywanych biomateriałów naturalnych należy kolagen, kwas hialuronowy, żelatyna, chitozan, elastyna oraz jedwab. Oprócz polimerów naturalnych wykorzystuje się także syntetyczne, do których należą PLA (polilaktyd), PCL (polikaprolakton), PLGA (kopolimer kwasu mlekowego i glikolowego) czy PEVA (kopolimer etylenu i octanu winylu) [10-14]. Szerokie możliwości zastosowań nanowłókien z polimerów naturalnych bądź syntetycznych w inżynierii tkankowej wynikają w dużej mierze z faktu, iż włókniste maty są bardzo zbliżone do naturalnej zewnątrzkomórkowej macierzy

kolagenu (włókna o średnicy 50-500 nm). Wytworzone przez człowieka maty z powodzeniem mogą zastępować tę macierz dzięki podobnej średnicy włókien i własnościom mechanicznym oraz odpowiedniej porowatości [12, 13]. Idea zastosowania skafoldów z nanowłókien polega na stworzeniu przez nie rusztowania dla komórek. Rusztowanie to z czasem powinno zostać rozłożone przez organizm i zastąpione rodzimymi tkankami [12, 13]. Rusztowania z nanowłókien zostały dokładnie przebadane w kontekście zastosowania w inżynierii tkanki kostnej, mięśniowej, nabłonkowej oraz nerwowej [9].

Shin i wsp. wykonali badania *in vivo* na szczurach włókien PCL wytworzonych metodą elektroprzędzenia. Wyniki wskazywały, że w całym skafoldzie doszło do wytworzenia i mineralizacji zewnątrzkomórkowej macierzy kolagenu. Zatem, nanowłókna oparte na PCL są potencjalnymi kandydatami do zastosowań w inżynierii tkanki kostnej [15, 16].

W układzie nerwowym, uszkodzenie neuronów, komórek glejowych lub jakakolwiek niepożądana zmiana w ECM tkanki nerwowej może powodować szereg zaburzeń chorobowych. Leczenie tkanki nerwowej jest sporym wyzwaniem, gdyż prawie każde uszkodzenie prowadzi do nieodwracalnej utraty funkcji. Inżynieria tkanki nerwowej ma na celu naprawę tkanki nerwowej przy zastosowaniu narzędzi biologicznych takich jak naturalne bądź sztuczne ECM oraz narzędzi z biomateriałów na bazie skafoldów [9, 17].

Yang i wsp. przeprowadzili badanie skafoldu opartego na PLLA wytworzonego metodą elektroprzędzenia z roztworu pod kątem zastosowań w inżynierii tkanki nerwowej. Badanie to miało na celu zrozumienie interakcji między nanowłóknistymi skafoldami a nerwowymi komórkami macierzystymi (NSCs). Ich wyniki wskazują, że losowo zorientowane nanowłókna (150-350 nm) nie tylko wspomogły adhezję macierzystych komórek nerwowych, ale także wspomogły ich różnicowanie się. Yang i wsp. kontynuowali badanie wytwarzając nanowłókna ukierunkowane wykorzystując metodę elektroprzędzenia na obracający się dysk. Wyniki wykazały, że skafold pokrył się NSCs, których aksony ukierunkowały się zgodnie z kierunkiem nanowłókien. Ponadto, zaobserwowano zwiększoną szybkość różnicowania się komórek na nanowłóknach ukierunkowanych w porównaniu ze zwykłymi nanowłóknami oraz mikrowłóknami [18, 19]. W związku z tym skafoldy z nanowłókien wykazują duży potencjał do rozwoju inżynierii tkanki nerwowej.

1.2.2. Transport leków

Systemy uwalniające leki są stosowane w celu polepszenia wydajności i bezpieczeństwa terapii przez dostarczenie leku bezpośrednio do zmienionej chorobowo tkanki, a nawet komórki. Wiele materiałów polimerowych przebadano pod kątem zastosowania jako system dostarczający leki, dlatego też podjęto badania nad możliwością wykorzystania również polimerowych nanowłókien [10].

Kenawy i wsp. wytworzyli metodą elektroprzędzenia nanowłókna oparte na PEVA, PLA i ich mieszaninie 50:50, które dostarczały antybiotyk tetracyklinowy

o działaniu bakteriobójczym do zastosowań w periodontologii. Badania wykazały, że początkowe (pierwsze 10-12 h) uwalnianie się tetracykliny jest bardzo duże dla wszystkich próbek, ale najlepsze rezultaty otrzymano przy nanowłóknach z czystego PEVA. Ponadto, zauważono różnice w ilości uwolnionego antybiotyku w zależności od zastosowanego stężenia polimeru w nanowłóknach. Pozwala to wywnioskować, że możliwe jest sterowanie i kontrolowanie uwalniania leku [20].

1.2.3. Opatrunki

Blizny ograniczają ruchy, powodują ból, a także wyglądają nieestetycznie. Z tego powodu doskonałą alternatywą dla tradycyjnych opatrunków jest zamykanie ran i stymulacja regeneracji skóry właściwej przez zastosowanie rusztowań na przykład z nanowłókien [17, 21]. Min i wsp. metodą elektroprzędzenia wytworzyli włókna z jedwabiu pokryte kolagenem, które dzięki wysokiej porowatości, dużej powierzchni właściwej wspierały adhezję i rozprzestrzenianie się keratynocytów i fibroblastów koniecznych do regeneracji skóry właściwej [22]. Khil i wsp. w swojej pracy zaprezentowali nanowłókniste membrany na bazie PU wytworzone metodą elektroprzędzenia. Maty te charakteryzowały się doskonałą przepuszczalnością dla tlenu i kontrolowanym odparowywaniem wody. Dzięki tym własnościom membrany umożliwiły wypłynięcie płynów z rany przy jednoczesnym zapobieganiu jej odwodnienia. Ponadto, niezwykle drobne pory nanowłókien PU w odróżnieniu do konwencjonalnych opatrunków uniemożliwiły przedostanie się do rany bakteriom typowym dla środowiska szpitalnego (Rys. 20) [23].

Opatrunki na bazie polimerowych nanowłókien wytworzonych metodą elektroprzędzenia są bardzo obiecującym obiektem medycznym i warto kontynuować badania w tym kierunku.

1.2.4. Nanowłókna PEO/HA z dodatkiem nanocząstek srebra

Ze względu na restrykcje i wymagania stawiane biomateriałom, na nanowłókna do zastosowań medycznych wybiera się najczęściej biopolimery lub polimery o wysokiej biogodności, które posiadają zdolności do wspomagania regeneracji tkanek. Do takich polimerów należą między innymi kwas hialuronowy i politlenek etylenu. Kwas hialuronowy (HA) jest znanym w kosmetologii biopolimerem wszechobecnym w przestrzeni zewnątrzkomórkowej, płynie maziowym stawów a także w istocie międzykomórkowej skóry właściwej. W ludzkim organizmie odpowiada on za wiązanie wody, a więc nawilża on i nadaje skórze sprężystość oraz lubrykuje powierzchnie stawowe. Jedną z najważniejszych własności pod kątem zastosowania w medycynie jest fakt iż ułatwia on także gojenie się ran [24-26]. HA jest idealnym biopolimerem do zastosowań w dostarczaniu leków, dermatologii, medycynie estetycznej oraz kosmetologii. Powszechne zastosowanie w tych dziedzinach zawdzięcza takim własnościom jak biodegradowalność, wysokie napięcie powierzchniowe oraz lepkość. Niestety,

elektroprądzenie kwasu hialuronowego jest dużym wyzwaniem ze względu na wysoką lepkość już przy niewielkim stężeniu. W związku z trudnościami elektroprądzenia czystego HA występuje potrzeba modyfikacji lepkości przez dodanie do roztworu substancji obniżających lepkość roztworu [27-29]. Poli(tlenek etylenu) (PEO) jest biokompatybilnym, biodegradowalnym i nietoksycznym polimerem syntetycznym z powodzeniem wytwarzanym metodą elektroprądzenia. Polimer ten nie wykazuje interakcji z białkami i większością cząsteczek biologicznych, a przeprowadzone dotychczas badania na myszach wykazały, że wspiera on rozwój nowych tkanek. Co więcej, zdolność włókien PEO do gromadzenia wody przyspiesza gojenie ran. Poli(tlenek etylenu) stosuje się w celu modyfikacji lepkości roztworu HA co umożliwia elektroprądzenie nanowłókien HA [29-32].

Chen i wsp. metodą elektroprądzenia uzyskali wydrążone nanowłókna PEO/HA przy zastosowaniu roztworu o sumarycznym udziale polimerów 8% (wag.) i następujących parametrach procesu: przepływ 0,5 ml/h, napięcie 18 kV, odległość między dyszą a kolektorem 18 cm. Otrzymane nanowłókna zostały poddane badaniu cytotoksyczności *in vitro* i biokompatybilności, które wykazało, że otrzymane maty są nietoksyczne i biokompatybilne, co sprawia, że mają duży potencjał do zastosowań jako opatrunki bądź skafoldy w inżynierii tkankowej [24].

W celu polepszenia własności mechanicznych i aktywności bakteriobójczej, do nanowłókien dodawane są nanocząstki srebra. Nanocząstki srebra (NSPs) wykazują silne własności antybakteryjne przeciwko wielu bakteriom Gram-ujemnym, Gram-dodatnim, a także szczepom odpornym na antybiotyki. Aktywność antybakteryjna NSPs zależy od ich rozmiaru i stężenia, zwykle im wyższe stężenie tym lepszy efekt, jednakże mniejsze cząstki mogą skuteczniej zabijać bakterie już przy niewielkich stężeniach. Nanocząstki srebra mają działanie przeciwpalne zarówno na modelach zwierzęcych jak i w badaniach klinicznych. Badania kliniczne u ludzi wykazały, że opatrunki zawierające NSPs wspierały leczenie owrzodzenia nóg nie tylko redukując liczbę bakterii w ranie, ale także zmniejszając reakcje zapalną [33, 34].

Nowo opracowane nanowłókna PEO/HA-NSPs mają zatem duży potencjał aplikacyjny jako opatrunki.

2. Materiał i metodologia

W celu wytworzenia materiału do badań w pierwszej kolejności przygotowano roztwór przedziałniczy, który składał się z poli(tlenku etylenu) (PEO), wielkocząsteczkowego kwasu hialuronowego (HA) w stosunku 3:1, koloidu nanocząstek srebra o stężeniu 25 ppm oraz wody dejonizowanej i kwasu octowego jako rozpuszczalnika. Sumaryczne stężenie wagowe polimerów wyniosło 2,8%. Do odważonego PEO dodano koloid nanocząstek srebra oraz 60% wodny roztwór kwasu octowego i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego. Bezpośrednio po rozpuszczeniu PEO do roztworu dodano HA i pozostawiono na mieszadle do rozpuszczenia na 10 dni.

Nanokompozytowe maty PEO/HA-NSPs otrzymano metodą elektroprzędzenia z roztworu przy użyciu urządzenia FLOW Nanotechnology Solutions Electrospinner 2.2.0-260 stosując obrotowy kolektor w postaci walca. Z otrzymanego roztworu wykonano 2 próbki przy zastosowaniu stałego przepływu 9,5 ml/h i napięcia 22 kV, ale różnej odległości między dyszą a kolektorem wynoszącej 5 i 10 cm.

W celu zbadania morfologii nanowłókien PEO/HA-NSPs wytworzonych metodą elektroprzędzenia z roztworu, próbki poddano obserwacji w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) SUPRA 25 firmy ZEISS. Na podstawie zdjęć wykonanych w skaningowym mikroskopie elektronowym przy powiększeniu 15000x dokonano pomiaru 100 średnic losowo wybranych włókien za pomocą programu Digital Micrograph dla obu otrzymanych próbek.

Analiza składu chemicznego została przeprowadzona za pomocą systemu TRIDENT XM4 firmy EDAX, który został wykorzystany w celu stwierdzenia obecności nanocząstek srebra w nanokompozytowych matach PEO-HA/NSPs wykonanych przy odległości dyszy od kolektora wynoszącej 10 cm.

3. Wyniki i dyskusja

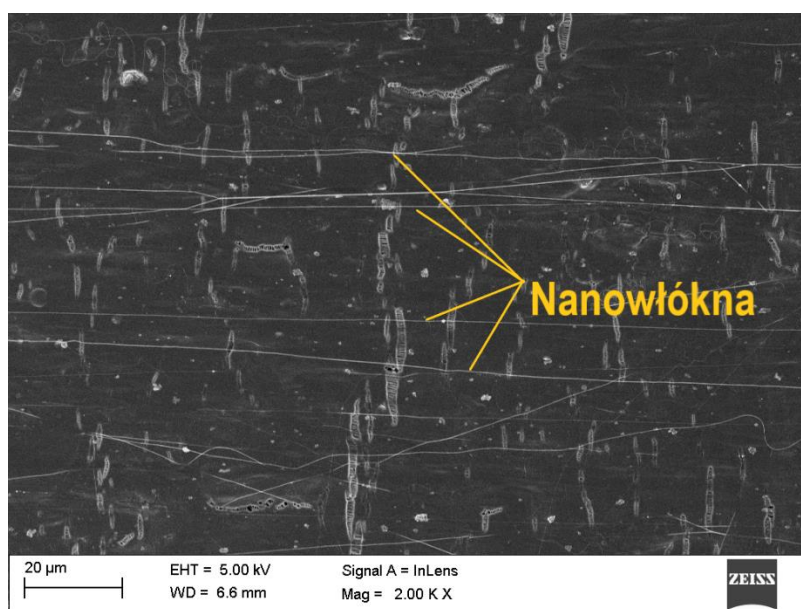
Próbka wykonana przy odległości dyszy od kolektora wynoszącej 5 cm charakteryzuje się jednorodnymi i pozbawionymi defektów nanowłóknami co świadczy o tym, że odległość między dyszą a kolektorem jest wystarczająca aby doszło do odparowania rozpuszczalnika (Rysunek 2). Ponadto, nanowłókna są ukierunkowane i rozmieszczone równolegle. Jednakże, ich ilość jest mniejsza w porównaniu z drugą próbką, obserwuje się także mniejszą ilość skupisk nanocząstek srebra (Rysunek 3). W porównaniu z próbką otrzymaną przy dwukrotnie większej odległości dyszy od kolektora (10 cm) nanowłókna mają znacznie mniejszą średnią średnicę – 135 nm, co więcej, jest ona stała na całej długości włókna (Rysunek 7a). Otrzymanie włókien o mniejszej średnicy przy zastosowaniu mniejszej odległości między dyszą, a kolektorem może wynikać ze zwiększenia sił Coulomba oddziałujących na roztwór i lepszego rozciągania włókna w trakcie procesu elektroprzędzenia, co jest zjawiskiem pożądanym.

Powyższa analiza wskazuje, że parametry elektroprzędzenia dla próbki pierwszej zostały dobrane optymalnie.

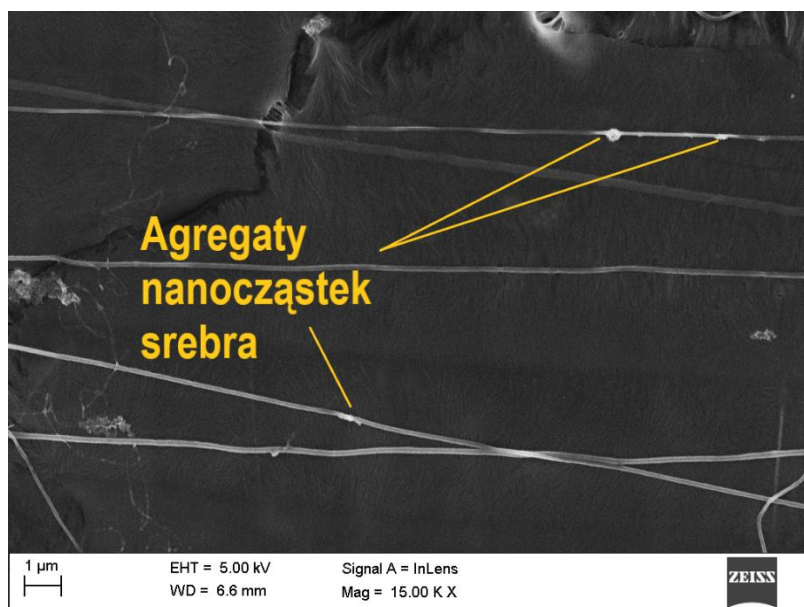
W przypadku próbki uzyskanej przy większej odległości dyszy od kolektora wynoszącej 10 cm powstało znacznie więcej włókien oraz agregatów nanocząstek srebra niż w pierwszej próbce (Rysunek 4, 5). Nanowłókna uzyskane przy tej odległości dyszy od kolektora również pozbawione są wad w postaci koralików jednakże, przy analizie w większym powiększeniu obserwuje się włókna wrzecionowate o różnej średnicy na całej długości włókna, co może być wynikiem zbyt dużej lepkości roztworu i zbyt małych oddziaływań Coulomba aby doszło do jednorodnego rozciągnięcia włókna. Podobnie jak w przypadku próbki pierwszej wyróżnić można włókna ukierunkowane, ale pojawiają się także włókna rozgałęzione i nachodzące na siebie. Ponadto, stukrotny pomiar średnicy włókien wykazał, że 35% pomiarów znajdowało się w przedziale 180-200 nm, natomiast

średnia średnica wynosiła 190 nm, co stanowi wielkość większą niż w przypadku próbki pierwszej (Rysunek 7b). Świadczy to o tym, że dystans 10 cm jest zbyt duży dla tego typu roztworu i powoduje uzyskanie niejednorodnych włókien.

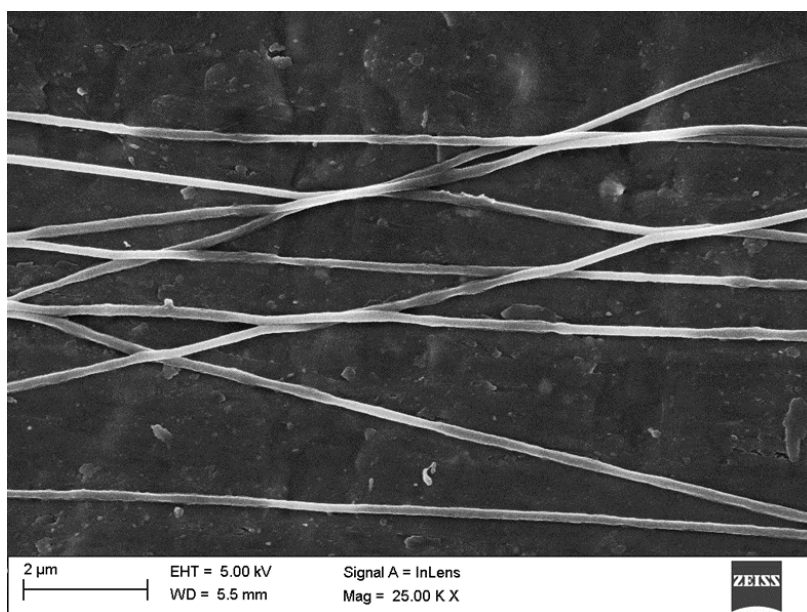
Badanie składu chemicznego za pomocą detektora EDS wybranych miejsc na próbce w każdym przypadku wykazało obecność aluminium, które pochodzi z podłoża, na którym osadzane były włókna oraz srebra, którego dodatek ma na celu zwiększenie aktywności bakterio- i grzybobójczej opatrunku (Rysunek 6). Analiza ta pozwoliła potwierdzić, że zgodnie z założeniami uzyskano nanokompozytowe włókna PEO/HA-NSPs.



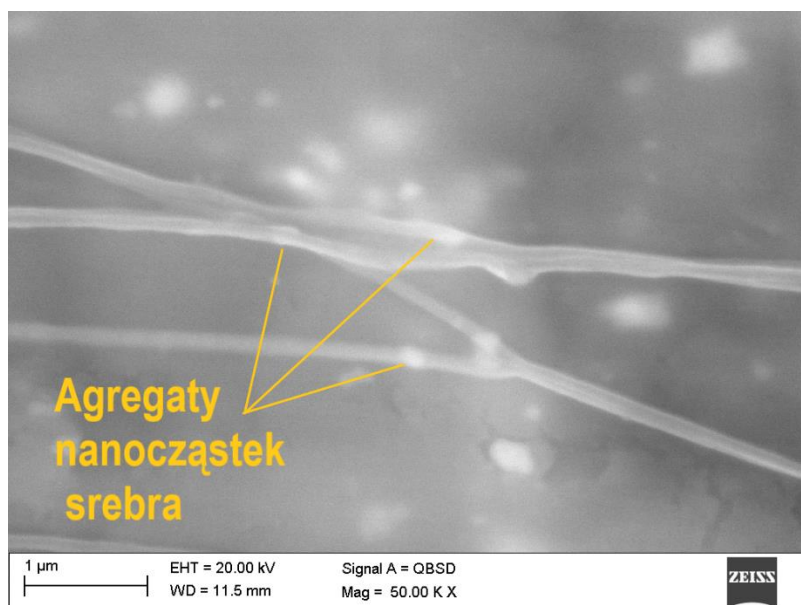
Rysunek 2. Morfologia nanowłókien PEO/HA-NSPs wykonanych przy odległości dyszy od kolektora wynoszącej 5 cm, powiększenie 2000 K [Opracowanie własne]



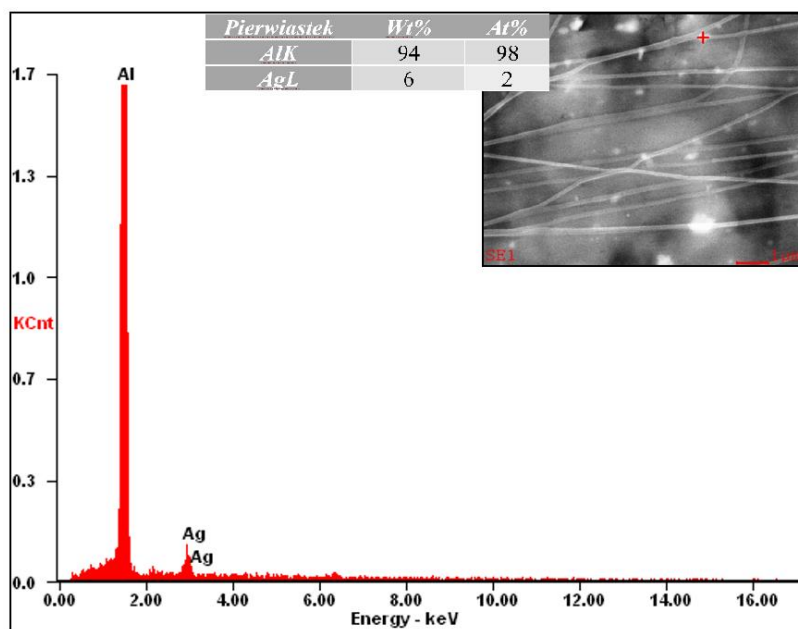
Rysunek 3. Morfologia nanowłókien PEO/HA-NSPs wykonanych przy odległości dyszy od kolektora wynoszącej 5 cm, powiększenie 15000 K [Opracowanie własne]



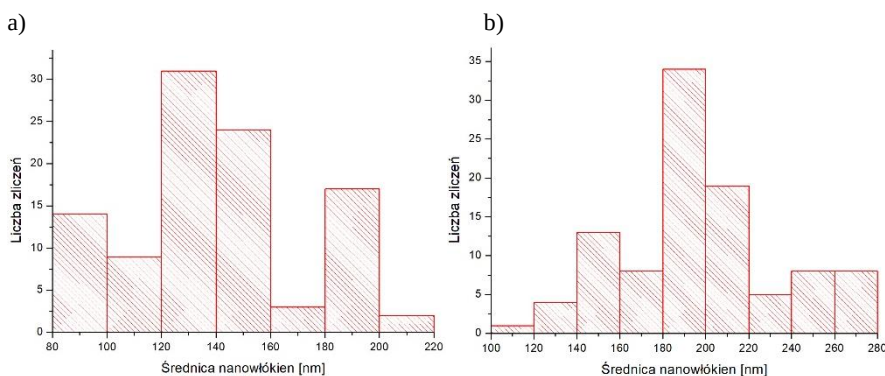
Rysunek 4. Morfologia nanowłókien PEO/HA-NSPs wykonanych przy odległości dyszy od kolektora wynoszącej 10 cm, powiększenie 25000 K [Opracowanie własne]



Rysunek 5. Morfologia nanowłókien PEO/HA-NSPs wykonanych przy odległości dyszy od kolektora wynoszącej 10 cm, powiększenie 30000 K [Opracowanie własne]



Rysunek 6. Mikroanaliza chemiczna agregatu w nanowłóknach: dyfraktogram, miejsce dokonania pomiaru oraz procentowy udział pierwiastków [Opracowanie własne]



Rysunek 7. Histogram rozkładu średnic wraz ze średnią średnicą włókna: a) próbka wytworzona przy odległości dyszy od kolektora wynoszącej 5 cm, b) próbka wytworzona przy odległości dyszy od kolektora wynoszącej 10 cm [Opracowanie własne]

4. Podsumowanie

Nanowłókna polimerowe na tle pozostałych nanomateriałów wyróżnia wysoka biokompatybilność i biodegradowalność, co szczególnie predysponuje je do zastosowania w inżynierii tkankowej jako rusztowania dla tkanek i opatrunki.

W niniejszej pracy podjęto próbę wytworzenia nanokompozytowych mat na bazie poli(tlenku etylenu) i kwasu hialuronowego z dodatkiem nanocząstek srebra. W pierwszej kolejności przygotowano roztwór przędzalniczy, który następnie poddano procesowi elektroprzędzenia na obrotowy kolektor przy zastosowaniu dwóch różnych odległości dyszy od kolektora – 5 i 10 cm, co pozwoliło na otrzymanie 2 próbek do badań.

Dokonano analizy morfologii w skaningowym mikroskopie elektronowym i wykazano, że w obu przypadkach otrzymane nanowłókna są ukierunkowane, wolne od wad w postaci koralików i widoczne są agregaty nanocząstek srebra. Ponadto, mikroanaliza składu chemicznego potwierdziła obecność nanocząstek srebra w nanowłóknach.

Na podstawie dotychczasowych doniesień wnioskuje się, że maty te mogą znaleźć zastosowanie w medycynie jako opatrunki dzięki własnościom bakterio- i grzybobójczym.

Literatura

1. Marciniak J.: Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2002.
2. Jurczyk M.: Nanomateriały: wybrane zagadnienia, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2001.
3. Lanone S., Boczkowski J.: Biomedical applications and potential health risk of nanomaterials: molecular mechanisms, Current Molecular Medicine, 2006.
4. Lewandowska M., Kurzydłowski K.: Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2011.
5. Bhardwaj N., Kundu S.C.: Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique, Biotechnology Advances, 2010.

6. Still T.J., von Recum H.A.: *Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering*, Biomaterials, 2008.
7. Zhang B., Kang F., Tarascon J.M., Kim J.K.: Recent Advances in Electrospun Carbon Nanofibers and Their Application in Electrochemical Energy Storage, *Progress in Materials Sc J. Doshi, D.H. Reneker, Electrospinning process and applications of electrospun fibers, Journal of Electrostatics*, 1995.
8. Doshi J., Reneker D.H.: *Electrospinning process and applications of electrospun fibers, Journal of Electrostatics*, 1995.
9. Vasita R., Katti D.S.: *Nanofibers and their applications in tissue engineering, International Journal of Nanomedicine*, 2006.
10. Ratner D.B., Hoffman A.S., Schoen F.J.: *Biomaterial science: an introduction to materials in medicine*, Elsevier Academic Press, San Diego, 2004.
11. Tu C., Cal Q., Yang J., Wan Y., Bei J., Wang S.: The fabrication and characterization of poly(lactic acid) scaffolds for tissue engineering by improved solid-liquid phase separation, *Polymers for Advanced Technologies*, 2003.
12. Li W.J., Laurenci C.T., Caterson E.J., Tuan R.S., Ko F.K.: Electrospun nanofibrous structure: a novel scaffold for tissue engineering, *Journal of Biomedical Materials Research*, 2002.
13. Ma Z., Kotaki M., Inai R., Ramakrishna S., Potential of nanofiber matrix as tissue-engineering scaffolds, *Tissue Engineering*, 2005.
14. Atala A., Lanza R.P.: *Methods of tissue engineering*, Academic Press, San Diego, 2002.
15. Yoshimoto H., Shim Y.M., Terai H., Vacanti J.P.: A biodegradable nanofiber scaffold by electrospinning and its potential for bone tissue engineering, *Biomaterials*, 2003.
16. Shin M., Yoshimoto H., Vacanti J.P.: In vivo bone tissue engineering using meshenchymal stem cells on a novel electrospun nanofibrous scaffold, *Tissue Engineering*, 2004.
17. Langer R., Lanza R.P., Vacanti J.: *Principles of tissue engineering*, Academic Press, San Diego, 2000.
18. Yang F., Xu C.Y., Kotaki M., Wang S., Ramakrishna S.: Characterization of neural stem cells on electrospun poly(L-lactic acid) nanofibrous scaffold, *Journal of Biomaterials Science. Polymer Edition*, 2004.
19. Yang F., Murugan R., Wang S., Ramakrishna R.: Electrospinning of nano/micro scale poly(L-lactic acid) aligned fibers and their potential in neural tissue engineering, *Biomaterials*, 2005.
20. R. Kenawy R., Bowlin G.L., Mansfield K., Layman J., Simpson D.G., Sanders E.H., Wnek G.E.: Release of tetracycline hydrochloride from electrospun poly(ethylene-co-vinylacetate), poly(lactic acid), and a blend, *Journal of Controlled Release*, 2002.
21. Matthews J.A., Wnek G.E., Simpson D.G., Bowlin G.L.: Electrospinning of collagen nanofibers, *Biomacromolecules*, 2002.
22. Min B.M., Lee G., Kim S.H., Nam Y.S., Lee T.S., Park W.H.: Electrospinning of silk fibroin and its effect on the adhesion and spreading of normal human keratinocytes and fibroblast in vitro, *Biomaterials*, 2004.
23. Khil M.S., Cha D.I., Kim H.Y., Kim I.S., Bhattari N.: Electrospun nanofibrous polyurethane membrane as wound dressing, *Journal of Biomedical Materials Research. Part B. Applied Biomaterials*, 2003.
24. Chen G., Guo J., Nie J., Ma G.: Preparation, characterization, and application of PEO/HA core shell nanofibers based on electric field induced phase separation during electrospinning, *Polymer*, 2016.

25. Ma G., Liu Y., Fang D., Chen J., Peng C., Fei X., Nie J.: Hyaluronic acid/chitosan polyelectrolyte complexes nanofibers prepared by electrospinning, *Materials Letters*, 2012.
26. Ossipov D., Kootala S., Yi Z., Yang X., Hilborn J.: Orthogonal Chemoselective Assembly of Hyaluronic Acid Networks and Nanogels for Drug Delivery, *Macromolecules*, 2013.
27. Balaz E.A.: The Physical Properties of Synovial Fluid and the Special Role of Hyaluronic Acid, *Disorders of the Knee*, 1974.
28. Krause W., Bellamo E., Colb R.: Rheology of Sodium Hyaluronate under Physiological Conditions, *Biomacromolecules*, 2001.
29. Shanette Y.D.: Hyaluronic Acid-based Nanofibers via Electrospinning, 2016.
30. Ahire J.J., Robertson D.D., van Reenen A.J., Dicks L.M.T.: Polyethylene oxide (PEO)-hyaluronic acid (HA) nanofibers with kanamycin inhibits the growth of *Listeria monocytogenes*, *Biomedicine&Pharmacotherapy*, 2017.
31. Sims D.C., Butler P.E., Casanova R., Lee B.T., Randolph M.A., Lee W.A., Vacanti C.A., Yaremchuk M.J.: Injectable cartilage using polyethylene oxide polymer substrates, *Plastic and Reconstructive Surgery*, 1996.
32. Yoshii F., Zhanshan Y., Isobe K., Shinozaki K., Makuuchi K.: Electron beam crosslinked PEO and PEO/PVA hydrogels for wound dressing, *Radiation Physics and Chemistry*, 1999.
33. Sibbald R.G., Cintreras-Ruiz J., Coutts P., Fierheller M., Rothman A., Woo K.: Bacteriology, inflammatory, and healing: a study of nanocrystalline silver dressings in chronic venous leg ulcers, *Advanced Skin Wound Care*, 2007.
34. Nadworny P.L., Wang J., Tredget E.E., Burrell R.E.: Anti-inflammatory activity of nanocrystalline silver in a porcine contact dermatitis model, *Nanomedicine*, 2008.

Ukierunkowane kompozytowe nanowłókna PEO/HA z dodatkiem nanocząstek srebra

Słowa kluczowe: elektroprzędzenie, nanowłókna, opatrunki, nanocząstki srebra

Streszczenie: W niniejszej pracy opisano proces wytwarzania kompozytowych nanowłókien z poli(tlenku etylenu) (PEO) kwasu hialuronowego (HA) z dodatkiem nanocząstek srebra (NSPs) stosując metodę elektroprzędzenia na obrotowy kolektor. Roztwór przewodzący wykorzystany do elektroprzędzenia kompozytowych włókien PEO/HA-NSPs wykonano przez dodanie HA do PEO rozpuszczonego w mieszaninie kwasu octowego i koloidu NSPs. Zmieniając konfigurację dystansu dzielącego dyszę i kolektor (5 i 10 cm) oraz przy zachowaniu stałych pozostałych parametrów procesu (szybkość przepływu roztworu i różnica potencjałów między elektrodami) wytworzono dwie próbki w postaci nanowłóknistych mat. W celu identyfikacji składu chemicznego i morfologii użytej fazy wzmacniającej wykonano mikroanalizę rentgenowską (EDX) oraz obrazowanie w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM). Na podstawie obrazów morfologii nanowłókien wykonanych za pomocą SEM, wyznaczono średnice losowo wybranych nanowłókien dla obu próbek. Analiza SEM, mikroanaliza EDX kompozytowych nanowłókien PEO/HA-NSPs pozwoliły na potwierdzenie obecności w włóknach fazy wzmacniającej w postaci nanocząstek srebra. Ukierunkowane nanowłókna PEO/HA-NSPs charakteryzowały się brakiem niepożądanych defektów w postaci koralików. Zaobserwowano, że próbki uzyskane przy dystansie 10 cm w przeciwieństwie do próbek wytworzonych przy dystansie 5 cm charakteryzują się większą i zmienną średnicą na całej długości włókna, co świadczy o zbyt małej sile rozciągającej włókno przy odległości 10 cm.

Aligned composite PEO/HA nanofibers with silver nanoparticles addition

Keywords: electrospinning, nanofibers, scaffolds, silver nanoparticles

Abstract: This paper describes the process of producing composite nanofibers made of poly (ethylene oxide) (PEO), hyaluronic acid (HA) with the addition of silver nanoparticles (NSPs) using the electrospinning method on a drum collector. The solution used for electrospinning composite PEO/HA-NSPs fibers was made by adding HA to PEO dissolved in a mixture of acetic acid and NSPs colloid. By changing the configuration of the distance between the nozzle and collector (5 and 10 cm) and maintaining the remaining process parameters constant (solution flow rate and the potential difference between the electrodes), two samples in the form of nanofibrous mats were prepared. In order to identify the chemical composition and morphology of the used reinforcing phase, X-ray microanalysis (EDX) and scanning electron microscopy (SEM) were performed. On the basis of morphology images of nanofibres made with SEM, diameters of randomly selected nanofibers for both samples were measured. SEM analysis, EDX microanalysis of PEO / HA-NSPs nanofibers made it possible to confirm the presence of a reinforcing phase in the form of silver nanoparticles in the fibers. Aligned PEO / HA-NSPs nanofibers were characterized by the lack of undesirable defects in the form of beads. It was observed that samples obtained at a distance of 10 cm, in contrast to samples produced at a distance of 5 cm, are characterized by a larger and variable diameter over the entire length of the fiber, which indicates too low tensile force at a greater distance.

Szymon Sobek¹, Sebastian Werle²

TGA and DSC kinetic study for modelling solar pyrolysis of waste wood

1. Introduction

Out of concern for the principles of sustainable development, and with the depletion of fossil fuels in mind as well, the renewable energy sources are continuously gaining on importance [1]. Undoubtedly biomass is one of the most promising sources of renewable energy [2]. Thermal biomass conversion methods allow for the production of high-energy fuels from seemingly low-energy crop residues, animal husbandry disposals and municipal waste [3]. Conventional running of the biomass conversion process requires a significant amount of heat to carry out the reaction have been obtained so far from the combustion of fossil fuels or electricity. Solar pyrolysis, gasification and torrefaction, create the possibility of storing solar energy in the form of useful chemical energy of new alternative fuels [4]. Solar heat acquire not only reduces the costs of fuel production, nor generate greenhouse gas emissions.

Biomass pyrolysis is a fundamental thermal conversion method that has both industrial and economical potential. During the pyrolysis always three products are synthesized: pyrolytic oil, gas and char. A deep knowledge of pyrolysis character can give dramatic raise to general development of thermal conversion methods for the effective use of biomass fuel in incoming future. For that being said, evaluation of process kinetic parameters and understanding pyrolysis mechanism is crucial. From kinetic point of view, the origin of the heat applied to the reaction zone does not matter. Solar application of pyrolysis opens up new possibilities of biomass upgrade and solar energy storage in pyrolysis products. In the last years, many researchers have been pursuing the biomass kinetic investigating pyrolysis for different types of waste biomass. Researchers agree, that exact pyrolysis mechanism remains a mystery, and heterogeneity with number of occurring reactions during the solid state decomposition sets a need for the choice of kinetic evaluation methods for every single case examined.

In presented paper, the evaluation of waste wood pyrolysis is presented. Study is based on thermogravimetric (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis of locally acquired waste wood (Lubliniec, śląskie, Poland) under heating rates of 25, 35 and 40 K/min. The goal of this study is to establish kinetic model

¹ Szymon.Sobek@polsl.pl, Institute of Thermal Technology, Faculty of Power and Environmental Engineering, Silesian University of Technology *corresponding author

² Sebastian.Werle@polsl.pl, Institute of Thermal Technology, Faculty of Power and Environmental Engineering, Silesian University of Technology

valid for predicting behavior of analyzed feedstock under different experimental conditions.

2. Materials and methods

2.1. Feedstock analysis

Ultimate and proximate analysis has been determined using plasma spectrometer Thermo iCAP 6500 Duo ICP according to Polish norms: PN-G-04528-02:1977, PN-EN 196-2:2013-11, PN-EN 15936:2013-02 and PN-EN 15936:2013-02. Chemical analysis has been carried out using extraction system Ankom A200 and FOSS Fibertec 2010 and 2011 according to application note FOSS 3434 – AOAC 2002:04/ISO 16472:2005.

Table 1. Ultimate, proximate and chemical analysis of investigated wood samples (sawdust)

Property	Method	Status	Unit	Value
<i>Proximate analysis</i>				
Moisture, total	PN-EN ISO 18134-2:2017-03	ar	%	9
Ash	IB_TL_31_03 from 01.12.2010	dry	%	0.75
Volatiles	PN-EN ISO 18123:2016-01	dry	%	83.3
<i>Calorific values</i>				
Higher heating value	PN-EN 14918:2010	ar	kJ/kg	18 760
Lower heating value	PN-EN 14918:2010	ar	kJ/kg	16 870
<i>Ultimate analysis</i>				
Carbon	PN-EN ISO 16948:2015-07	dry	%	49.61
Hydrogen	PN-EN ISO 16948:2015-07	dry	%	5.94
Nitrogen	PN-EN ISO 16948:2015-07	dry	%	0.06
Sulphur	PN-EN ISO 16994:2016-07	dry	%	0.02
Oxygen	As a difference	dry	%	44.359
<i>Chemical analysis</i>				
Lignin	FOSS AN 304	ar	%	27.9
Cellulose	FOSS AN 304	ar	%	54.8
Hemicellulose	FOSS AN 304	ar	%	11.8

Source: [Own elaboration]

In Table 1 results of ultimate, proximate and chemical analysis for investigated wood samples has been presented. Analyzed wood samples in case of ultimate and proximate analysis presented typical properties for woody biomass. Chemical analysis revealed very high cellulose content above 50%, which allows to assign the tested wood to the sub-category of cellulose-derived (cellulosic) biomass [5].

2.2. TGA and DSC analysis

Model-free analysis was introduced using Netzsch Kinetics Neo (v.2.0.2) based on series of TGA and DSC experiments in temperature range 25-700°C for 5 mg of wood samples in alumina crucible pans in nitrogen atmosphere. Set of dynamic measurements were carried out on thermogravimeter with DSC sensor STARe System TGA / DSC3 HT 1600 with heating rates of 20, 35 and 40 K/min.

2.3. Kinetic analysis

The aim of kinetic analysis is to understand reaction course in time. Kinetic parameters and methods has been already well explained in literature [6], so in this paper only brief review will be presented. John E. White et al. 2011 [1] presented the comprehensive review of recently used models. There are two main approaches for kinetic parameters calculation, depending on the reaction mechanism (model) is known or not [7–9]. Model-based approach assumes known reaction mechanism, being the correlation between equations of decomposition functions (models), while model-free methods allow to get insight into process activation energy without model assumption.

2.3.1. Model-based methods

Model-fitting approach is based on establishing reaction model from the beginning of the analysis. A model-based kinetics is that investigated reaction consists of j -number steps, each described by own kinetic Eq. (1) having own kinetic triplet, activation energy E , pre-exponential A and reaction model $f(a,b)$ constant for the duration of the step:

$$\left(\frac{dr}{d\tau}\right)_j = \left(\frac{d(a \rightarrow b)}{d\tau}\right) = A_j \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right) f(a, b)_j \quad (1)$$

Reaction rate is calculated on a concentration basis, where a stands for concentration of reactant and b for the product. Finally, the thermoanalytical signal is the sum of the signals of the elementary reaction steps. The effect of each step is calculated as the reaction rate, multiplied by the effect of this step like enthalpy change or mass loss [10][2]. In case of single-step reactions, where reaction model remains constant for the duration of the process, both model-based and model-free provide results with the same kinetic parameters, which are constant or almost constant during the reaction. For complex processes, where kinetic mechanism is changing, a big difference appears in interpretation of the methods results, provided by different approaches.

2.3.2. Model-free methods

Model-free, or iso-conversional method uses an individual rate equation for each extent conversion and a narrow temperature interval ΔT , related to this conversion [3]. Rate of the process (conversion rate) is calculated regarding to

conversion, or reaction extent, α , being the dimensionless mass present at the moment of time τ , related to final solid residue. The idea of iso-conversion computations is use the data from number of TGA and DSC experiments, carried out with multiple heating rates, for creation of set of equations used to evaluate the effective energy of activation for investigated process. Vyazovkin proposed the model-free transformation of Eq.(2) based on the principle that the process rate at constant extent of conversion is only a function of temperature [9]:

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha / d\tau)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = -\frac{E_{\alpha}}{R} \quad (2)$$

α – dimensionless extent of conversion, τ – time, E_{α} – energy of activation, R – gas constant.

Presented Eq.(3) denotes that activation energy can be estimated with known temperature dependence. The latter can be acquired usually through series of TGA and DSC experiments at different heating rates. While equation lacks reaction model, it should be kept in mind that method still assumes there is some reaction model $f(\alpha)$ defining the process rate. One of the most popular model-free methods is Friedman differential method:

$$\ln \left[\beta_k \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha} \right] = \ln [A_{\alpha} f(\alpha)] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,k}} \quad (3)$$

B – heating rate, k – k-th heating rate in series of experiments, α – specific reaction extent at narrow temperature interval ΔT .

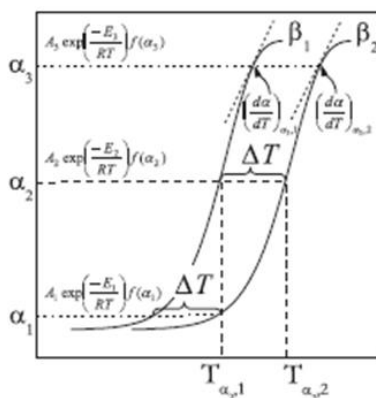


Figure 1. Isoconversional kinetic method developed in series of experiments using numerous heating rates [3].

Figure 1 presents Isoconversional method idea. Computational data are acquired through series of experiments using numerous heating rates. Data from

experiments are compared at constant reaction extent, presented as index α in Eq.(3). In practice, kinetic parameters in model-free methods are calculated from slope (activation energy) and intercept (pre-exponential factor) of linear fittings of constant conversion, *iso conversional* points.

3. Results

3.1. Pyrolysis behavior of wood samples

During the study waste wood samples were pyrolyzed under heating rates of 20, 35 and 40 K/min. Within presented study all Figures and Tables without clarified reference are a subject of own research. Presented TGA and DSC curves on Figure 2 reflects typical behavior of lignocellulosic biomass [4]. First part of decomposition is associated with moisture evaporation, and in this study will be omitted. Regarding g TGA profile primary pyrolysis associated with the highest mass drop occurs at around 300°C at cellulose degradation range. After 400°C decomposition slows down and low-intensity decomposition lasts until the end of experiment, carbonization or *charring*. During very same experiments, parallel DSC analysis was conducted. DSC profile shows endothermic capacity of pyrolysis process, as decomposition occurs. Comparing TGA and DSC data, despite very little mass loss between 100 and 250°C, DSC curves shows significant amount of heat absorbed by the sample. Heat is necessary to initiate the pyrolysis, activate biomass components and increase molecules energy to overcome process activation barrier.

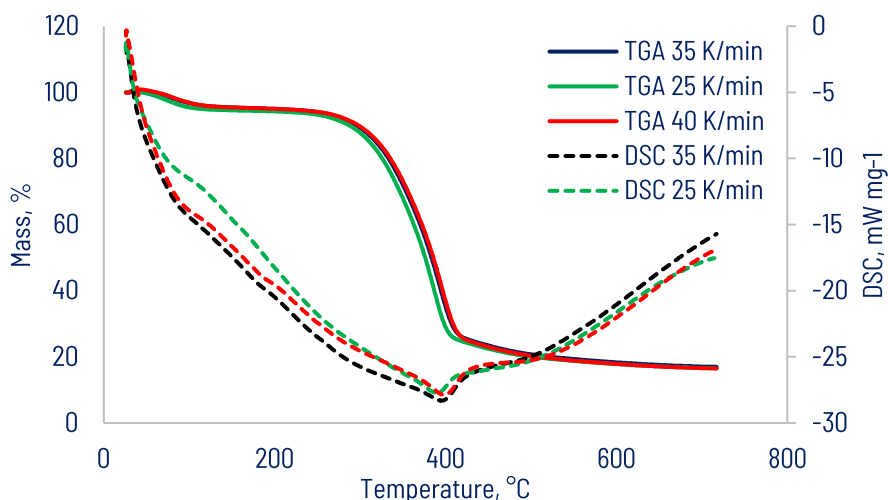


Figure 2. TGA and DSC results of investigated wood samples under heating rates of 25, 35 and 40 K/min [Own elaboration]

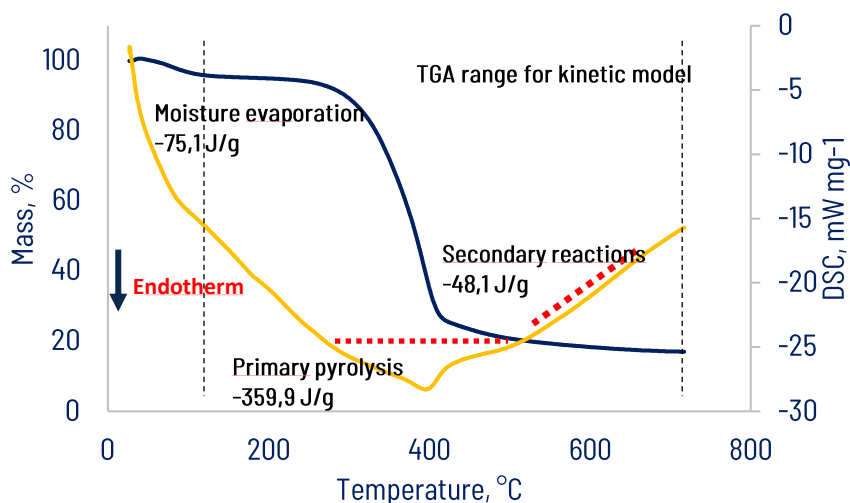


Figure 3. Complementary pyrolysis using TGA and DSC data [Own elaboration]

Figure 3 presents TGA/DSC profile for 25 K/min heating rate with evaluated enthalpy changes for different pyrolysis steps. During pyrolysis enthalpy of specific step negative due to heat consumption (do not mistake with Gibbs free energy and free enthalpy change). Enthalpy of pyrolysis is calculated as a integral of DSC profile over time, with selected Bezier (polynomial) base line, resulting in kJ/kg or J/g.

3.2. Friedman analysis

Friedman analysis resulted in apparent activation as conversion dependent function. Kinetic parameters were estimated from isoconversional lines for constant points of conversion (0.05, 0.1, 0.2,..., 1) (Figure 4) for investigated heating rates and presented on Figure 5. For complex processes activation energy is variable during the process. This phenomenon is first proof of multi reaction system, where each reaction is described by own kinetic triplet (activation energy pre-exponential and reaction model). As model-free methods can evaluate well, in this case $R^2=0.99972$, decomposition process, for estimation of reaction rate, or rates complex kinetic model is crucial.

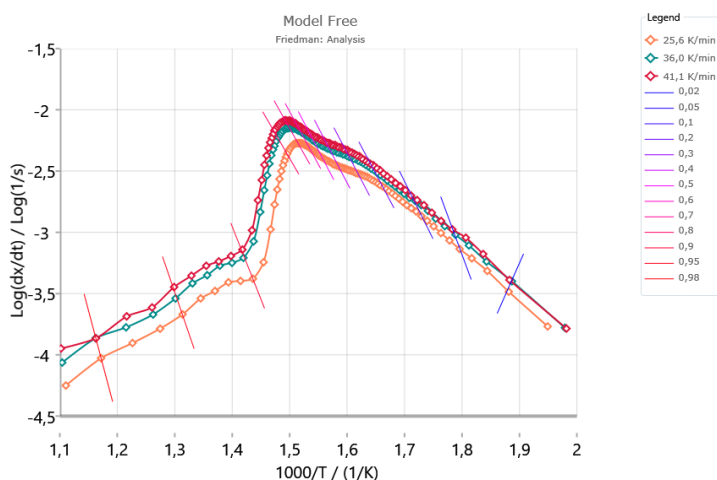


Figure 4. Friedman isoconversional lines from $\alpha=0.02$ to 0.98 for TGA data [Own elaboration]

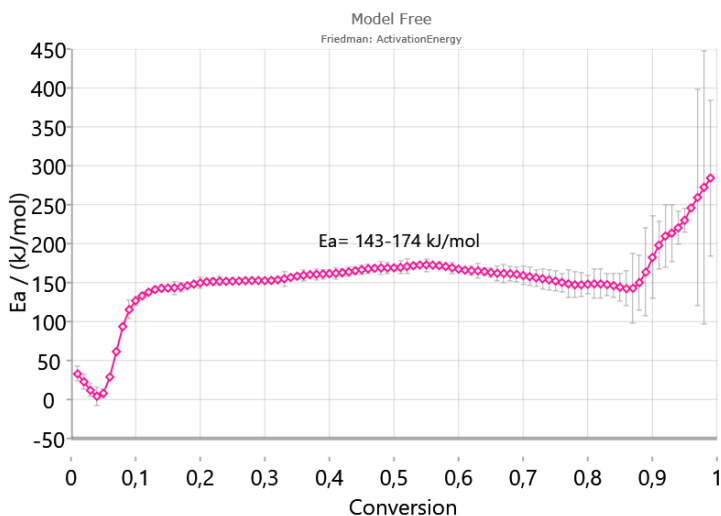


Figure 5. Conversion dependence of activation energy for wood pyrolysis for TGA data [Own elaboration]

Figure 5 presents activation energy dependence on conversion. At the beginning of the process activation energy starts at 50 kJ/mol for moisture evaporation. After conversion 0.05 activation energy rises to an apparent value, 143-174 kJ/mol, which corresponds to the actual energy barrier of the process. It has to be mentioned, that apparent activation energy is the mean barrier value for whole reaction system, expressed as average of elementary reactions or represents one dominant reaction governing the decomposition. After conversion 0.9 activation energy raises to almost 300 kJ/mol with high uncertainty, possibly due to breaking of high-energy carbon bonds in organic compounds during charring.

3.3. Three pseudo-component model

As Friedman method gave precious information about apparent energy barrier in order to estimate actual reaction rates, the complex kinetic model is crucial. For this purpose, three pseudo-component model was established using results of Friedman method as initial parameters for the model. Kinetic model consists of a set of kinetic equations (Eq. 1) with own kinetic triplets. In proposed model, three independent reactions are associated with decomposition of three biomass components: cellulose, hemicellulose and lignin. According to Figure 1, activation step for cellulose and hemicellulose was added, to reflect heat consumption without denoted mass loss, forming two consecutive steps.

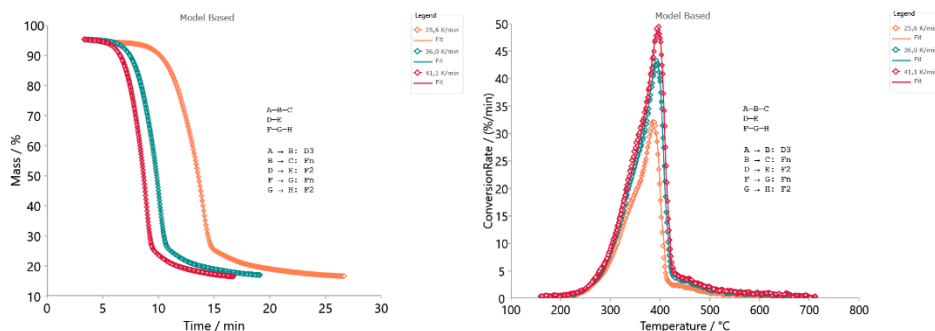


Figure 6. Calculation fit to experimental data, TGA nad conversion rate (DTG), $R^2=0.99997$ [Own elaboration]

Figure 6 presents results of kinetic calculations for assumed approach. Three independent reactions gave very good fit to experimental data, with $R^2=0.99997$. Reaction models were assumed using literature data, where primary decomposition is governed by three-dimensional diffusion [12] and order based models [11]. Kinetic parameters of the model are presented in Table 2.

Table 2. Kinetic parameters of three pseudo-component model [Own elaboration]

Step	Reaction model	Activation energy, kJ/mol	Pre-exponential factor, $\log(1/s)$	Contribution
A-B	D3	206.39	13.95	0.26
B-C	Fn ($n=0.65$)	189.41	13.49	0.24
D-E	F2	43.00	1.30	0.27
F-G	Fn ($n=1.903$)	208.63	16.87	0.12
G-H	F2	142.75	10.24	0.12
	Average	151.67	10.38	1

Source: [Own elaboration]

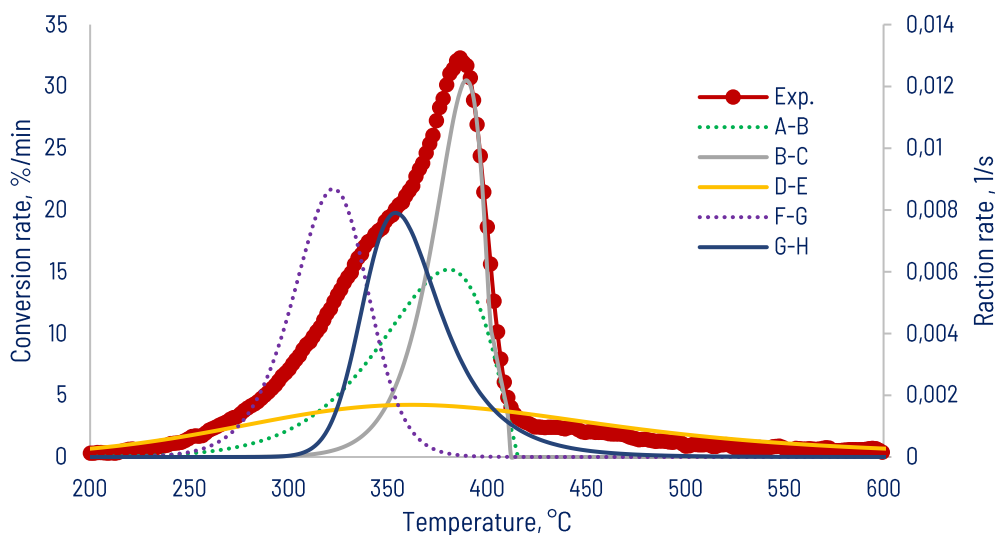


Figure 7. Modelled reaction rates assigned to decomposition of wood components for 25 K/min heating rate [Own elaboration]

Figure 7 presents calculated reaction rates and model fit to experimental data. Reaction rates reflects well literature data, where modelled steps A-B-C, D-E and F-G-H can be assigned to decomposition of cellulose, lignin and hemicellulose. According to Li et al. 2016 [6] cellulose during pyrolysis decomposes in the temperature range 240-350 °C and hemicellulose decomposes in the range 200-260 °C. Lignin is more difficult to dehydrate due to its physical and chemical properties, it decomposes in the temperature range 280-500 °C.

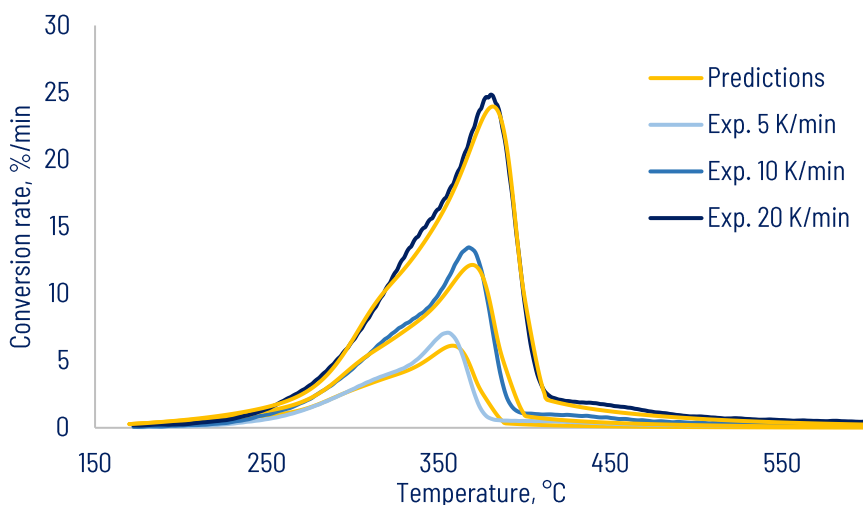


Figure 8. Kinetic model predictions compared with experimental DTG profiles at 5, 10 and 20 K/min [Own elaboration]

According to International Kinetic Committee [7] recommendations, kinetic models should be validated through kinetic predictions. Predictions are conducted as simulations of model behavior with calculated kinetic triplets at different heating rates, and compared to actual experiments. In this study, model established on heating rates 25, 35 and 40 K/min was validated on predictions at 5, 10 and 20 K/min and presented on Figure 8, achieving very satisfactory fit.

4. Conclusions

During the study kinetic model for waste wood pyrolysis has been established and initially validated. Full evaluation should be proven by isothermal data prediction. Investigated pyrolysis is dominated by diffusion mechanism (D3 Jander's reaction type) what reflects results of other studies present in the literature. Friedman model-free method provided initial parameters for kinetic model reactions, and defined range of parameters for process optimization. Three pseudo-component model described wood pyrolysis with quality fit having $R^2=0.99997$. Modelled reaction rates met decomposition conditions of cellulose, hemicellulose and lignin presented in the literature, verifying calculation results. DSC analysis of pyrolysis peak resulted in enthalpy change of 320-360 kJ/kg what responds to the results of J. Rath et al. 2003 [8] study with reported enthalpy change 363.5 kJ/kg for spruce wood under similar experimental conditions. DSC analysis gave access to pyrolysis regime where TGA analysis for biomass fails (600-700°C). Future studies are planned to combine TGA/DSC analysis along with GC-MS spectrograph in order to connect modelled reaction rates to actual pyrolysis products.

Acknowledgements

The paper has been prepared within the frame of the project "Study on the solar pyrolysis process of the waste biomass", financed by the National Science Centre, Poland (registration number 2016/23/B/ST8/02101). The work of SS is supported by Silesian University of Technology grant no. BKM-565/RIE6/2018.

Literature

1. R. Adib REN, M. Folkecenter, A. Development Bank, M. Eckhart Mohamed El-Ashry David Hales Kirsty Hamilton Peter Rae, F. Bariloche, Renewables 2018 · Global Status Report, 2018. doi:978-3-9818911-3-3.
2. T.T. Trinh, S. Werle, K.-Q. Tran, A. Magdziarz, S. Sobek, M. Pogrzeba, Energy crops for sustainable phytoremediation – Fuel characterization, Energy Procedia. 158 (2019) 873–878. doi:10.1016/j.egypro.2019.01.224.
3. S. Werle, R.K. Wilk, A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: The Polish perspective, Renew. Energy. 35 (2010) 1914–1919. doi:10.1016/j.renene.2010.01.019.
4. L. Arribas, N. Arconada, C. González-Fernández, C. Lihl, J. González-Aguilar, M. Kaltschmitt, M. Romero, Solar-driven pyrolysis and gasification of low-grade carbonaceous materials, Int. J. Hydrogen Energy. 42 (2017) 13598–13606. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.02.026.

5. S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo, Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review, *Prog. Energy Combust. Sci.* 62 (2017) 33–86. doi:10.1016/j.pecs.2017.05.004.
6. S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, Thermochimica Acta ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta.* 520 (2011) 1–19. doi:10.1016/j.tca.2011.03.034.
7. J.E. White, W.J. Catallo, B.L. Legendre, Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 91 (2011) 1–33. doi:10.1016/j.jaap.2011.01.004.
8. J.F. Peters, S.W. Banks, A. V. Bridgwater, J. Dufour, A kinetic reaction model for biomass pyrolysis processes in Aspen Plus, *Appl. Energy.* 188 (2017) 595–603. doi:10.1016/j.apenergy.2016.12.030.
9. S. Vyazovkin, *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*, Springer International Publishing Switzerland 2015, 2015.
10. E. Moukhina, Determination of kinetic mechanisms for reactions measured with thermoanalytical instruments, (2012) 1203–1214. doi:10.1007/s10973-012-2406-3.
11. T.T. Trinh, S. Werle, K.-Q. Tran, A. Magdziarz, S. Sobek, M. Pogrzeba, Energy crops for sustainable phytoremediation – Thermal decomposition kinetics, *Energy Procedia.* 158 (2019) 873–878. doi:10.1016/j.egypro.2019.01.224.
12. M. Hu, Z. Chen, S. Wang, D. Guo, C. Ma, Y. Zhou, J. Chen, M. Laghari, S. Fazal, B. Xiao, B. Zhang, S. Ma, Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser-Suzuki deconvolution, and iso-conversional method, *Energy Convers. Manag.* 118 (2016) 1–11. doi:10.1016/j.enconman.2016.03.058.

Analiza kinetyczna pirolizy drewna odpadowego na podstawie badań TGA i DSC

Słowa kluczowe: piroliza, kinetyka, model, biomasa, Friedman

Streszczenie: W niniejszym artykule przedstawiono wyniki analizy kinetycznej opartej na badaniach termogravimetrycznych (TGA) i kalorymetrii różnicowej (DSC) drewna odpadowego dla szybkości nagrzewania 25, 35 i 40 K/min. Przedstawiona metodologia łączy podejście metod opartych o model reakcji i bez modelowych w celu wyznaczenia parametrów kinetyki pirolizy oraz szybkości reakcji. Metoda Friedmana pozwoliła wyznaczyć wartości zmiennej dla procesu energii aktywacji, które dla konwersji 0.1-0.9 od 143 do 174 kJ/mol. W oparciu o metodę izokonwersji został stworzony i walidowany model kinetyczny pirolizy drewna oparty na teorii trzech pseudo-komponentów biomasy. Reakcje elementarne zostały zidentyfikowane w zgodzie z literaturą jako rozkład celulozy, ligniny i hemicelulozy z współczynnikiem determinacji $R^2=0.99997$. Na podstawie analizy DSC wyznaczono entalpie reakcji pirolizy przy użyciu linii bazowej Beziera, 320-360 kJ/kg co porównano z danymi literaturowymi. Komplementarne podejście łączące analizę TGA i DSC do wyznaczania parametrów kinetyki reakcji uzupełniło braki poszczególnych metod używanych pojedynczo. W przyszłych badaniach planuje się połączenie analizy kinetycznej z analizą gazów procesowych, aby połączyć szybkości reakcji z właściwymi reakcjami tworzenia produktów pirolizy.

TGA and DSC kinetic study for modelling solar pyrolysis of waste wood

Keywords: wood pyrolysis, kinetics, model, biomass, Friedman method

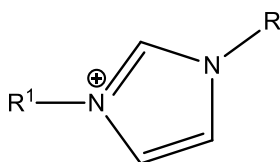
Abstract: This article presents the results of kinetic analysis based on thermogravimetric studies (TGA) and differential calorimetry (DSC) of waste wood for heating rates of 25, 35 and 40 K / min. The presented methodology combines the approach of methods based on a reaction model and without models to determine the parameters of pyrolysis kinetics and reaction rates. The Friedman method allowed to determine the variable value for the activation energy process, which for conversion 0.1-0.9 from 143 to 174 kJ / mol. Based on the isoconversional method, a kinetic model of wood pyrolysis based on the theory of three pseudo-components was created and validated. The elementary reactions have been identified in accordance with the literature as the distribution of cellulose, lignin and hemicellulose with a determination coefficient of $R^2 = 0.99997$. Based on the DSC analysis, the enthalpies of the pyrolysis reaction were determined using the Bezier baseline, 320-360 kJ / kg as compared to the literature data. A complementary approach combining TGA and DSC analysis to determine the reaction kinetics parameters complemented the shortcomings of the individual methods used singly. In future studies, it is planned to combine kinetic analysis with process gas analysis to combine reaction rates with the appropriate reactions of pyrolysis products formation.

Anna Szelwicka¹

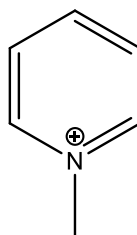
Nowoczesne technologie w produkcji *fine chemicals*

1. Ciecze jonowe

Ciecze jonowe (ILs – z ang. *ionic liquids*) definiuje się jako substancje składające się całkowicie z jonów, jednakże w przeciwieństwie do zwykłych soli, są to związki o temperaturze topnienia niższej niż 100°C [1]. Znajdują one zastosowanie w różnych dziedzinach, m.in. jako elektrolity w bateriach i ogniwach, rozpuszczalniki w procesach chemicznych, ciekłe kryształy, lubrykanty, dodatki do paliw, czy też media grzewcze, chłodzące, ekstrakcyjne itp. [2]. Zainteresowanie cieczami jonowymi jest spowodowane szeregiem zalet, jakie wykazują te związki w porównaniu do konwencjonalnych substancji organicznych, m.in. zaniedbywalną prężność par, niepalność, wysoką stabilność termiczną, stan ciekły w szerokim zakresie temperatur oraz możliwość zaprojektowania pod konkretne zastosowanie przemysłowe [3]. Ciecze jonowe składają się z organicznego kationu i organicznego lub nieorganicznego anionu, które wpływają na późniejsze właściwości. W ich projektowaniu stosować można m.in. kationy i aniony przedstawione na schematach 1 i 2 [4].



kation 1,3-dialkylimidazoliowy



kation 1-alkilopirydyniowy



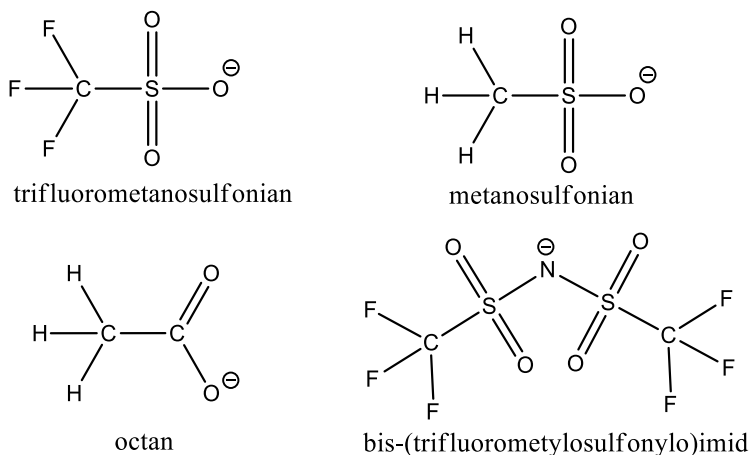
kation tetraalkiloamoniowy



kation tetraalkilofosfoniowy

Rysunek 1. Przykładowe kationy tworzące strukturę cieczy jonowych
[Opracowanie własne na podstawie [4]]

¹anna.szelwicka@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://www.chrobokgroup.com>



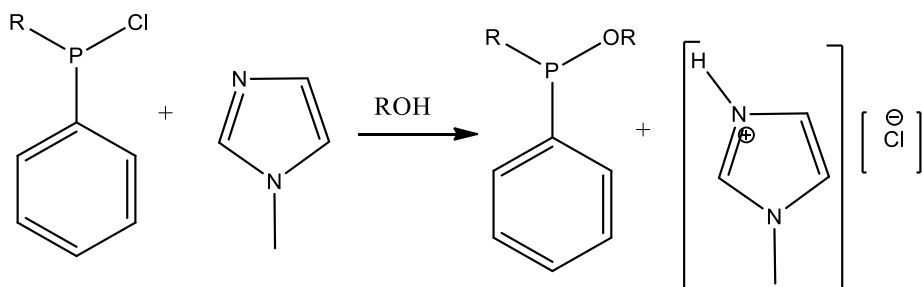
Rysunek 2. Przykładowe kationy tworzące strukturę cieczy jonowych
[Opracowanie własne na podstawie [4]]

1.1. Procesy z zastosowaniem cieczy jonowych

Z uwagi na restrykcyjne normy dotyczące emisji do atmosfery lotnych rozpuszczalników (VOCs – z ang. *volatile organic compounds*) poszukuje się sposobów zmniejszenia ich zużycia lub całkowitego wyeliminowania z procesów chemicznych. W miejsce lotnych rozpuszczalników organicznych można zastosować m.in. ciecze jonowe, mogące pełnić rolę rozpuszczalnika, ekstrahenta czy substancji do separacji faz [5]. W przemyśle znanych jest już kilka procesów, w których wykorzystywane są ciecze jonowe. Najbardziej znane i prowadzone na największą skalę są trzy spośród nich: BASIL opracowany przez BASF, ISO ALKY należący do Honeywell-UOP oraz Hycapure Hg - Petronas.

1.1.1. Proces BASIL

BASIL jest procesem zastosowanym w praktyce przemysłowej, w którym wykorzystywana jest ciecz jonowa i który z sukcesem prowadzony jest do dnia dzisiejszego w Ludwigshafen w Niemczech. Instalację otwarto w 2002 r. Przedstawiony on został na rysunku 3 [6].



Rysunek 3. Proces BASIL – otrzymywanie alkoksyfenylofosfin
[Opracowanie własne na podstawie [6]]

Proces BASIL polega na otrzymywaniu alkoksyfenylofosfin z chlorku fosfiny i alkoholu w obecności 1-metyloimidazolu, który zastosowano w celu uniknięcia tworzenia się w reakcji HCl. Środowisko kwaśne w tej reakcji prowadziłoby do otrzymania produktów ubocznych i rozkładu produktu głównego. Z wytwarzaniem HCl w mieszaninie reakcyjnej wiąże się także problem z korozją i koniecznością absorpcji, aby uniknąć emisji chlorowodoru do atmosfery. W wielu procesach w celu wiązania wytwarzającego kwasu wykorzystuje się amoniak, a otrzymana sól amoniowa jest następnie ekstrahowana wodą. To rozwiązanie nie sprawdza się jednak, gdy środowisko reakcyjne jest wrażliwe na obecność wody, ponadto lepkość mieszaniny reakcyjnej w obecności soli amoniowej znacznie się zwiększa. W przypadku procesu BASIL właśnie z takimi niedogodnościami należało sobie poradzić. Zastosowano więc 1-metyloimidazol wiążący HCl, uzyskując jako produkt ciecz jonową – chlorek 1-metyloimidazoliowy ([hmim][Cl]). Proces jest prowadzony w 80°C, a więc powyżej temperatury topnienia cieczy jonowej, zatem dwufazowa mieszanina reakcyjna jest ciekła. Jedną z faz jest czysty produkt, zatem po procesie stosuje się separację faz bez żadnych dodatkowych rozpuszczalników czy ekstrahentów. Ciecz jonowa, stanowiąca fazę dolną, jest następnie deprotonowana za pomocą NaOH, w wyniku czego odzyskuje się 1-metyloimidazol [2].

1.1.2. Proces ISO ALKY

ISO ALKY to proces alkilowania, umożliwiający otrzymanie alkilatu z użyciem cieczy jonowej jako katalizatora. Dzięki zastosowaniu cieczy jonowej można uniknąć wykorzystania w procesie kwasu siarkowego czy kwasu fluorowodorowego, czyli katalizatorów stosowanych klasycznie. Do zalet prowadzenia procesu ISO ALKY zalicza się: zaniedbywalną prężność par katalizatora, około 400 razy wolniejsze zużycie katalizatora w porównaniu do procesu z H_2SO_4 , brak cięższych frakcji olejowych jako produktów ubocznych, wzrost elastyczności wprowadzanego surowca C3-C5 oraz możliwość prowadzenia procesu w sposób bardziej bezpieczny [7].

Proces ten prowadzony jest w temperaturze do 100°C pod ciśnieniem 1,4 MPa, stosując katalizator o charakterze silnie kwaśnym – chloroglinianową ciecz jonową z dodatkiem 1% HCl generowanego in situ. Związek ten praktycznie nie rozpuszcza się w węglowodorach, przez co separacja jest w tym przypadku bardzo prosta. Uzyskuje się o wiele więcej alkilatu z jednostki objętości reaktora w porównaniu do procesów prowadzonych klasycznie. Instalacja w Stanach Zjednoczonych ruszyła w bieżącym roku kalendarzowym, natomiast osiągnięcie maksimum produkcji alkilatu tą metodą planowane jest na rok 2020 [8].

1.1.3. Proces Hycapure Hg

Innym procesem, w którym wykorzystywana jest ciecz jonowa, realizowanym przez firmę Petronas, jest Hycapure Hg- oczyszczanie z rtęci gazu ziemnego. Do zalet takiego rozwiązania zalicza się: większą wydajność adsorpcji rtęci, a także jej organicznych i nieorganicznych związków w porównaniu do

konwencjonalnych metod, możliwym jest także usunięcie zalegających w rurociągach związków rtęci oraz brak konieczności modyfikacji istniejących instalacji w celu zastosowania tej metody. Zastosowanie cieczy jonowej w celu usunięcia rtęci z gazu ziemnego jest wykorzystywane w zakładach w Kerteh i Paca (Malezja) [9].

1.1.4. Instalacje pilotowe

Skalę badań nad wprowadzeniem do zastosowań przemysłowych cieczy jonowych w roli rozpuszczalników, ekstrahentów czy sorbentów można przedstawić poprzez ilość powstałych na świecie instalacji pilotowych. Jest także jedna, nieczynna już instalacja, w której wykorzystywana była ciecz jonowa i która pracowała wcześniej niż proces firmy BASF. Wspomniany proces BASIL, prowadzony w Ludwigshafen z sukcesem od 2002 roku, nie był jednak pierwszym wprowadzonym do praktyki przemysłowej. W 1996 roku Eastman Chemical Company otworzył instalację izomeryzacji 3,4-epoksybut-1-enu do 2,5-dihydrofuranu. Produktami ubocznymi były aldehyd krotonowy oraz oligomery 2,5-dihydrofuranu i 3,4-epoksybut-1-enu. Instalacja posiadała zdolność produkcyjną 1400 t/r, a w prowadzonym w sposób ciągły procesie wykorzystywano katalizator o charakterze kwasu Lewisa oraz ciecz jonową o charakterze zasady Lewisa. Instalacja jest obecnie nieczynna z uwagi na brak popytu na produkt [10].

BASF prowadzi również prace nad wdrażaniem kolejnych technologii z wykorzystaniem cieczy jonowych. W zakładach tego potentata zbudowano instalację pilotową do chlorowania alkoholi, stosując w procesie HCl w obecności chlorku 1 metyloimidazoliowego. Pozwala to na wyeliminowanie używanych w klasycznym procesie fosgenu lub chlorku tionylu jako czynników chlorujących. Anion Cl⁻ ma bardziej nukleofilowy charakter w obecności cieczy jonowej, co pozwala na prowadzenie reakcji w łagodniejszych warunkach [2].

IFP (Institut Français du Pétrole) jako pierwszy zbudował instalację pilotową dla procesu dimeryzacji olefin, w którym wykorzystano ciecz jonową. Klasyczna metoda dimeryzacji olefin w procesie Dimersol (3,5 mln t produktów rocznie) wymaga zastosowania jako katalizatora kationowego kompleksu niklu o wzorze ogólnym [LNiCH₂R']₂[AlCl₄], gdzie L=PR₃. Proces ten prowadzony jest bez rozpuszczalnika, a katalizator wykazuje wyższą aktywność gdy jest rozpuszczony w chlorowanych lub aromatycznych węglowodorach. W instalacji pilotowej zastosowano chloroglinianową ciecz jonową w roli rozpuszczalnika. Aktualnie testowane są rozwiązania, które można wprowadzić do procesu Dimersol lub połączyć z tym procesem, bez konieczności budowania nowej instalacji [10].

Także niemiecka firma Degussa prowadzi prace nad przemysłowym zastosowaniem cieczy jonowych. Testowane są próby użycia ILs do heterogenizacji katalizatora w procesie otrzymywania związków krzemoorganicznych oraz jako dodatków do farb. Południowoafrykańska firma SASOL prowadzi natomiast prace nad zastosowaniem cieczy jonowej w procesach metatezy i trimeryzacji olefin [10].

Ciecze jonowe znajdują zastosowanie także jako absorbenty, czynniki rozdzielające azeotropy, elektrolity, ekstrahenty, w medycynie, energetyce itp. Producentem cieczy jonowych jest np. niemiecka firma IoLiTec, w której stawiane są kolejne instalacje pilotowe nad zastosowaniem cieczy jonowych w różnych gałęziach przemysłu i energetyki [11].

2. Enzymy

Założenia związane z zieloną chemią spełnia także wykorzystanie w procesach enzymów w roli katalizatorów. Rozwiązanie takie niesie ze sobą wiele korzyści w porównaniu do procesów prowadzonych klasycznie. Do zalet stosowania biokatalizatorów zalicza się m.in.: wysoką regio-, chemo- oraz enancjoselektywność, możliwość prowadzenia procesów w łagodnych warunkach (temperatura zbliżona do pokojowej, ciśnienie atmosferyczne) czy brak szkodliwych odpadów zanieczyszczonych metalami. Uniknięcie zastosowania w procesie katalizatorów opartych na metalach lub związkach o właściwościach korozyjnych jest korzyścią także z punktu widzenia zanieczyszczenia nimi produktów, ponieważ wprowadzane są coraz bardziej restrykcyjne normy dotyczące czystości czy maksymalnej zawartości poszczególnych metali w produktach. Często można także obniżyć koszt procesu poprzez brak konieczności stosowania aparatury odpornej na silnie kwasowe lub zasadowe środowisko [12]. Do ograniczeń stosowania enzymów w procesach chemicznych można z kolei zaliczyć wrażliwość na zmiany pH, temperatury, uszkodzenia mechaniczne, a co się z tym wiąże problem z zawrotem biokatalizatora do kolejnych cykli reakcyjnych. Istnieje jednak szereg technik umożliwiających zwiększenie stabilności biokatalizatora w środowisku organicznym, m.in. immobilizacja (np. na powierzchni stałego nośnika kowalencyjnie bądź adsorpcyjnie, w układach zol-żel lub w formie usieciowanych agregatów enzymów) lub inną technikę zmieniania struktury enzymu bądź środowiska enzymu. Można zastosować także stabilizację biokatalizatora w środowisku cieczy jonowej, modyfikując właściwości IL [13].

Enzymy są stosowane w wielu gałęziach przemysłu, wdrażane są także procesy biokatalityczne. Tabela 1 prezentuje podział enzymów na klasy wraz z możliwością zastosowania w przemyśle [14]. Światowa produkcja enzymów rośnie w tempie 4,6% rocznie. Przewiduje się, że ich rynek będzie wart w roku 2020 7,2 mln dolarów [12].

Tabela 1. Klasy enzymów wraz z przemysłowym przykładem zastosowania

Klasa	Enzymy stosowane w przemyśle	Rodzaj reakcji	Przykład zastosowania
oksydoreduktazy	katalazy, oksydazy glukozy,	reakcje utleniania z transferem elektronu z jednej cząsteczki do drugiej (często wiąże się to z usunięciem atomu wodoru)	produkcja ciast i deserów

Tabela 1 cd. Klasy enzymów wraz z przemysłowym przykładem zastosowania

Klasa	Enzymy stosowane w przemyśle	Rodzaj reakcji	Przykład zastosowania
transferazy	transferazy glukozy, transferazy fruktozy	reakcje transferu grupy atomów z jednej cząsteczki do drugiej (dotyczy grup funkcyjnych)	produkcja żywności
hydrolazy	amylazy, cellulazy, lipazy, mannazy, pektynazy, fitazy, proteazy, pullulanazy, ksylanazy	reakcje hydrolizy substratów w środowisku wodnym	przemysł detergentów, tekstylny, odbarwianie substancji, biopaliwa
liazy	liazy pektynowe, dekarboksylazy α -acetylmleczanowe	reakcje przyłączania grup atomów do wiązania podwójnego lub usuwania grup atomów z powstaniem wiązania podwójnego	wyrób słodzików, ciast i pieczywa
izomerazy	izomerazy glukozy	reakcje migracji grup z jednej pozycji do drugiej w obrębie tej samej cząsteczki	wyrób słodzików
ligazy	obecnie nie stosowane w przemyśle	reakcje sprzęgania cząsteczek w jedną wiązaniem kowalencyjnym	brak

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [14]]

Jednymi z najszerzej stosowanych w przemyśle enzymów są lipazy, czyli enzymy pełniące naturalnie w organizmach rolę hydrolizy tłuszczów. W syntezie chemicznej mogą one pełnić rolę enzymów katalizujących reakcję tworzenia bądź rozrywania wiązania pojedynczego pomiędzy karbonylowym atomem węgla a tlenem, zarówno enzymatycznych jak i chemo-enzymatycznych, takich jak: estryfikacja, hydroliza, transestryfikacja, perhydroliza czy formowanie związków z ugrupowaniem nadtlenowym [15].

Z drugiej strony, lipazy w formie natywnej są niestabilne w środowisku organicznym, w związku z czym konieczne jest zwiększanie ich stabilności. Możliwe jest to poprzez immobilizację na stałym nośniku metodą adsorpcyjną czy też kowalencyjnie, jak również poprzez pułapkowanie czy stabilizację w cieczach jonowych. W literaturze szeroko opisano możliwość zastosowania lipaz w procesach chemo-enzymatycznych (np. utlenianie Baeyera-Villigera, epoksydacja olefin) oraz enzymatycznych (estryfikacja, hydroliza, transestryfikacja). Lipazy często wykorzystywane są także w reakcjach asymetrycznych, takich jak kinetyczny rozdział racematów. Enzymy te łączone są także z techniką *supported ionic liquid phase*, która umożliwia połączenie immobilizacji ze stabilizującym działaniem cieczy jonowych, przy jednoczesnej

redukcji ich użycia w procesie. Lipazy wykorzystywane są także w procesach przepływowych, co świadczy o niezwykle wysokiej stabilności opracowanych układów biokatalitycznych [16, 17]. Wybrane dane dotyczące możliwości zastosowania tych enzymów w syntezie chemicznej zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Przykłady zastosowania lipaz w procesach segmentu fine chemicals

Enzym i sposób immobilizacji	reakcja	warunki	Wskaźniki technologiczne	Lit
lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana na nanorurkach węglowych	Utlenianie Baeyera-Villigera	25-45°C, toluen, możliwość recyklu, H ₂ O ₂ 2:1 molowo	Wydajność laktonów 91-99% (1-20 h)	18
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> natywna oraz immobilizowana na żywicy poliakrylowej (Novozym-435)	Utlenianie Baeyera-Villigera	25-45°C, ciecze jonowe, H ₂ O ₂ 2:1 molowo	Wydajność laktonów 79-95% (10-24 h)	19
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana na krzemionce modyfikowanej grupami alkilowymi	Utlenianie Baeyera-Villigera	25-45°C, octan etylu, H ₂ O ₂ lub UHP	Wydajność laktonów 80-98% (2-75 h)	20
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> w formie CLEAs	Epoksydacja α -pinenu	Octan etylu, H ₂ O ₂ 1:1 molowo, rt	Selektywność do epoksydu 37%, konwersja 60%	21
lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana na nanorurkach węglowych	Estryfikacja kwasu bursztynowego z 1-butanolem	Cykloheksan, 45°C, 1:4 molowo kwas:alkohol	Wydajność bursztynianu dibutyli 95% po 3 h	22
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana na żywicy poliakrylowej (Novozym-435)	Estryfikacja kwasu bursztynowego i 1-oktanolu	50°C, pH=3.5, woda/1-oktanol 1:1 obj.	Wydajność diestru 68% po 24 h	23
Lipaza z <i>Candida Rugosa</i> immobilizowana na nanorurkach węglowych	Hydroliza triglicerydów	37°C, bufor fosforanowy, emulsja	Aktywność katalityczna 35 μ mol/(min*mg)	24
Lipaza z <i>Candida rugosa</i> natywna	Estryfikacja ibuprofenu z 1-propanolem	[BMIM][PF ₆]/izooktan, 35°C, 300 rpm,	Konwersja ibuprofenu 48% (48 h), ee=60% enancjomeru S	25
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> natywna	Estryfikacja kwasu askorbinowego z kwasem oleinowym	Dodatek heksanu 5% mas. względem [BMIM][BF ₄], 60°C, argon	Konwersja kwasu askorbinowego 83% (24h)	26

Tabela 2 cd. Przykłady zastosowania lipaz w procesach segmentu fine chemicals

Enzym i sposób immobilizacji	reakcja	warunki	Wskaźniki technologiczne	Lit
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana na żywicy poliakrylowej (Novozym-435)	Estryfikacja	10 MPa, 120°C , [EMIM][NTf ₂]/CO ₂ nadkr.	ee=99,9% (24h)	27
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana na żywicy poliakrylowej (Novozym-435)	Transestryfikacja 1-β-D-arabinofuranozylo cytozyny z benzoesanem winylu	Pirydyna z dodatkiem [BMIM][PF ₆], 40°C, 250 rpm	Konwersja 89% po 24h, regioselektywność 99%	28
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana w hybrydowej matrycy polimerowej na bazie octanu celulozy, w którą zaimpregnowano ciecz jonową [OMIM][BF ₄]	Transestryfikacja propionianu winylu i izopropanolu	Faza gazowa, proces ciągły, stałe złożo katalizatora, 65°C, N ₂ jako gaz nośny	Konwersja 30% po 24 s , czas życia katalizatora 700 h	29
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana w matrycy polimerowej na bazie diwinylobenzenu-styrenu, w którą wprowadzono hydrofobowe imidazoliowe ciecze jonowe	Transestryfikacja – otrzymywanie propionianu cytronellolu	proces ciągły, stałe złożo katalizatora, 80°C , 10 MPa, CO ₂ nadkr. i cykloheksan	TON 35.8 · 10 ⁴ moli prod./mol enzymu	30
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana na kwasowym zeolicie modyfikowanym cieczami jonowymi	Rozdział kinetyczny (rac)-1-fenyloetanolu w reakcji z propionianem winylu	proces ciągły, 21.2 μmol/s stałe złożo katalizatora, 50°C , 10 MPa, CO ₂ nadkr.	Wydajność 92%, ee=99,9% (4h)	31
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana na nanorurkach węglowych modyfikowanych imidazoliowymi cieczami jonowymi	Hydroliza trioctanu gliceryny	proces okresowy, 60°C, pH=7, 4 cykle	Konwersja 64% po 30 min	32

Tabela 2 cd. Przykłady zastosowania lipaz w procesach segmentu fine chemicals

Enzym i sposób immobilizacji	reakcja	warunki	Wskaźniki technologiczne	Lit
lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana na nanorurkach węglowych	Utlenianie Baeyera-Villigera	Reaktor przepływowy, 40°C, octan etylu	Konwersja 2-metylocykloheksanonu 90% po 1h, selektywność 100%, czas przebywania 20 min	33
Lipaza z <i>Thermomyces lanuginosus</i>	Hydroliza oleju rzepakowego	35°C, bufor fosforanowy z enzymem/olej 1:1 obj., przepływ 20 µL/h	Konwersja 23% (czas przebywania 40 min)	34
Lipaza z <i>Candida rugosa</i> immobilizowana na biodegradowalnej matrycy polimerowej (hydroksypropylometoloc eluloza:alkohol poliwinylowy 1:1 mas.)	Transestryfikacja alkoholu n-amyłowego i octanu winylu	n-heksan, 50°C, katalizator w postaci cienkiego filmu w rurce PTFE	Konwersja 22% (czas przebywania 60 min)	35
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> w formie CLEAs immobilizowana w rurce PTFE	Transestryfikacja laurynianu winylu i 1-heksanolu	40°C, przepływ 60 µL/h, bez dodatkowych rozpuszczalników, stałe złożo katalizatora	Wydajność produktu 80% (czas przebywania 71 min)	36
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> uwięziona w porach monolitu krzemionkowego	Transestryfikacja tributyrinu i metanolu	30°C, 0,8 µL/h, bez dodatkowych rozpuszczalników, stałe złożo katalizatora	Wydajność produktu 60% (czas przebywania 20 h)	37

Źródło: [Opracowanie własne]

3. Podsumowanie

W pracy przedstawiono najnowsze trendy prowadzenia zrównoważonych procesów chemicznych, a także zaprezentowano dwa narzędzia służące do osiągnięcia tego celu: zastosowanie cieczy jonowych oraz enzymów, także z możliwością połączenia zalet obu tych rozwiązań. Przedstawione zostały rozwiązania wprowadzone do praktyki przemysłowej związane z zastosowaniem cieczy jonowych, jak również krótko omówiono aktualne ukierunkowanie rozwiązań procesowych, które są testowane na instalacjach pilotowych. Drugim z poruszonych tematów było przedstawienie znaczenia enzymów w przemyśle, z kierunkami ich stosowania, a także pokazanie przedstawionych w literaturze konkretnych rozwiązań na przykładzie zastosowania lipaz jako biokatalizatorów procesów enzymatycznych oraz chemo-enzymatycznych, także wykorzystując ciecze jonowe jako czynniki stabilizujące enzymy w środowisku organicznym.

Przykłady zawarte w pracy jednoznacznie wskazują na rosnące zainteresowanie cieczami jonowymi jako medium prowadzenia reakcji chemicznych, ekstrahentów, elektrolitów, czy czynników absorpcyjnych. Także udoskonalenie narzędzi zwiększania stabilności enzymów w środowisku organicznym przyczyniło się do wzrostu ilości prac dotyczących tej tematyki, także w procesach przepływowych, co jednoznacznie wskazuje na ich potencjał aplikacyjny.

Literatura

1. Earle M., Esperanca J.M.S.S., Gilea M.A., Canongia Lopes M.A., Rebelo L.P.N., Magee J.W., Seddon K.R., Widegren J.A.: The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature*, 2006, 439, 831-834.
2. Cantone S., Hanefeld U., Basso A.: Biocatalysis in non-conventional media – ionic liquids, supercritical fluids and the gas phase, *Green Chemistry*, 2007, 9, 954-971.
3. Turguła A., Materna K., Gwiazdowska D., Walkiewicz F., Marcinkowska K., Pernak J.: Difunctional ammonium ionic liquids with bicyclic cations, *New Journal of Chemistry*, 2019, 43, 4477-4488.
4. Marinkovic J.M., Riisager A., Franke R., Wasserscheid P., Haumann M.: Fifteen years of supported ionic liquid phase -catalyzed hydroformylation: Material and process developments, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2019, 58, 7, 2409, 2420.
5. Doorslaer C., Wahlen J., Mertens P., Binnemans K., De Vos D.: Immobilization of molecular catalysts in supported ionic liquid phases, *Dalton Transactions*, 2010, 36, 8377-8390.
6. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/chemfiles/basil-basf-s-processes.html> (dostęp: 10.06.2019)
7. Garcia Martins P.L., Braga A.R., de Rosso V.V.: Can ionic liquid solvents be applied in a food industry? *Trends in food science and technology*, 2017, 66, 117-124.
8. Pat. USA 7 432 409 B2 (2008).
9. Pat. USA 9 447 335 B2 (2016).
10. Plechkova N.V., Seddon, K.R., Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chemical Society Reviews*, 2008, 37, 123-150.
11. www.iolitec.de (dostęp 11.06.2019)
12. Szelwicka A. Chrobok A.: Methods of increasing the stability and activity of enzymes in ionic liquids, *Przemysł Chemiczny*, 2018, 97 (1), 89-94.
13. Stepankova V., Bidmanova S., Koudelakova T., Prokop Z., Chaloupkova R., Damborsky J., Strategies for immobilization of enzymes in organic solvents, *ACS Catalysis*, 2013, 3 (12), 2823-2836.
14. www.novozymes.com (dostęp: 10.06.2019)
15. Dominguez de Maria P., Alcantara A.R., Carballeira J.D., de la Casa R.M., Garcia-Burgos C.A., Hernaiz M.J., Sanchez-Montero J., Sinisterra J.V.: Candida rugosa lipase: A traditional and complex biocatalyst, *Current Organic Chemistry*, 2006, 10 (10), 1053-1066.
16. Sheldon R.A., Woodley J.M.: Role of biocatalysis in sustainable chemistry, *ACS Chemical Reviews*, 2018, 118 (2), 801-838.
17. Aldercreutz P.: Immobilisation and application of lipases in organic media, *Chemical Society Reviews*, 2013, 42, 6406-6436.

18. Markiton M., Boncel S., Janas D., Chrobok A.: Highly active nanobiocatalyst from lipase noncovalently immobilized on multiwalled carbon nanotubes for Baeyer-Villiger synthesis of lactones, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2017, 5, 1685-1691.
19. Drożdż A., Bielas R., Erfurt K., Chrobok A.: Chemo-enzymatic Baeyer-Villiger oxidation in the presence of *Candida Antarctica* lipase B and ionic liquids, *New Journal of Chemistry*, 2015, 39, 1315-1321.
20. Drożdż A., Chrobok A., Baj S., Szymańska K., Mrowiec-Białoń J., Jarzębski A.B.: The chemo-enzymatic Baeyer-Villiger oxidation of cyclic ketones with an efficient silica-supported lipase as a biocatalyst, *Applied Catalysis A: General*, 2013, 467, 163-170.
21. Tudorache M., Gheorghe A., Viana A.S., Parvulescu V.I.: Biocatalytic epoxidation of α -pinene to oxy-derivatives over cross-linked lipase aggregates, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2016, 134, 9-15.
22. Szelwicka A., Boncel S., Jurczyk S., Chrobok A.: Exceptionally active and reusable nanobiocatalyst comprising lipase non-covalently immobilized on multi-wall carbon nanotubes for the synthesis of diester plasticizers, *Applied Catalysis A: General*, 2019, 574, 41-47.
23. Delhomme C., Goh S.L.M., Kuhn F.E., Weuster-Botz B.: Esterification of bio-based succinic acid in biphasic system: Comparison of chemical and biological catalysts, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2012, 39-47.
24. Boncel S., Zniszczoł A., Szymańska K., Mrowiec-Białoń J., Jarzębski A.B., Walczak K.Z.: Alkaline lipase from *Pseudomonas fluorescens* non-covalently immobilized on pristine versus oxidised multi-wall carbon nanotubes as efficient and recyclable catalytic systems in the synthesis of solketal esters, *Enzyme and Microbial Technology*, 2013, 53 (4), 263-270.
25. Contesini F.J., de Oliveira Carvalho P.: Esterification of (R,S)-ibuprofen by native and commercial lipases in a two-phase system containing ionic liquids, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2006, 17 (14), 2069-2073.
26. Park S., Viklund F., Hult K., Kazlauskas R.J.: Vacuum-driven lipase-catalysed direct condensation of L-ascorbic acid and fatty acids in ionic liquids: synthesis of a natural surface active antioxidant, *Green Chemistry*, 2003, 5, 715-719.
27. Fan Y., Oian J.: Lipase catalysis in ionic liquids/supercritical carbon dioxide and its applications, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2010, 66 (2), 1-7.
28. Tan Z., Wu H., Zong M.H., Novozym 435-catalyzed regioselective benzylation of 1- β -D-arabinofuranosylcytosine in a co-solvent mixture of C4MIM PF6 and pyridine, *Biocatalysis and Biotransformations*, 2009, 5, 408-413.
29. Lee C., Sandig B., Buchmeiser M.R., Haumann M.: Supported ionic liquid phase (SILP) facilitated gas-phase enzyme catalysis – CALB catalysed transesterification of vinyl propionate, *Catalysis Science and Technology*, 2018, 9, 2460-2466.
30. Lozano P., Garcia-Verdugo E., Piantomgkan R., Karbass N., De Diego T., Burguete M.I., Luis S.V., Iborra J.L.: Bioreactors based on monolith-supported ionic liquids phase for enzyme catalysis in supercritical carbon dioxide, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2007, 349, 1077-1084.
31. Lozano P., Garcia-Verdugo E., Karbass N., Montague K., De Diego T., Burguete M.I., Luis S.V.: Supported ionic liquid-like phases (SILLPs) for enzymatic processes: continuous KR and DKR in SILLP- $scCO_2$ systems, *Green Chemistry*, 2010, 10, 1803-1810.

-
32. Wan X., Xiang X., Tang S., Yu D., Huang H., Hu Y.: Immobilization of *Candida Antarctica* lipase B on MWCNTs modified by ionic liquids with different functional groups, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2017, 160, 416-422.
 33. Szelwicka A., Zawadzki P., Sitko M., Boncel S., Czardybon W., Chrobok A.: Continuous-flow chemo-enzymatic Baeyer-Villiger oxidation with superactive and extra-stable enzyme/carbon nanotube catalyst: an efficient upgrade from batch to flow, *ACS Organic Process Research and Development*, 2019, DOI: 10.1021/acs.oprd.9b00132.
 34. Schroter S., Schnitzlein K.: Enzymatic hydrolysis of rapeseed oil by *Thermomyces lanuginosus* lipase: variation of continuous and dispersed phase in a slug flow reactor, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2018, 102, 4799-4807.
 35. Mathpati A.C., Kalghadhi S.G., Mathpati C.S., Bhanage B.M.: Immobilized lipase catalysed synthesis of n-amyl acetate: Parameter optimization, heterogeneous kinetics, continuous flow operation and reactor modeling, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2018, 93, 2906-2916.
 36. Yoshimura Y., Saito A., Mori M., Osaki S., Miyazaki T., Mori H.: *Journal of Flow Chemistry*, 2018, 8, 45-53.
 37. Alotaibi M., Manayil M., Greenway G.M., Haswell S.J., Kelly S.M., Lee A.F., Wilson K., Kyriakou G.: Lipase immobilized on silica monoliths as continuous flow synthesis, *Reaction Chemistry and Engineering*, 2018, 3, 68-72.

Nowoczesne technologie w produkcji *fine chemicals*

Słowa kluczowe: ciecze jonowe, kataliza, enzymy, *fine chemicals*

Streszczenie: Ze względu na coraz większy nacisk na zagadnienia związane z zieloną chemią i projektowanie zrównoważonych syntez chemicznych, pojawia się coraz więcej możliwości, aby wyeliminować konwencjonalne rozpuszczalniki i katalizatory. Projektowane są rozwiązania zapewniające zastąpienie niebezpiecznych substancji bardziej przyjaznymi środowisku, generującymi mniejszą ilość odpadów poprzez zwiększenie selektywności procesu czy też umożliwiającymi zmniejszenie energochłonności poprzez prowadzenie syntez w bardziej łagodnych warunkach. Jednym z nowoczesnych narzędzi, umożliwiających wyeliminowanie lotnych organicznych rozpuszczalników z procesu oraz projektowanie innowacyjnych katalizatorów i selektywnych ekstrahentów są ciecze jonowe. Coraz większego znaczenia nabiera także stosowanie enzymów w zastępstwie konwencjonalnych katalizatorów procesów chemicznych. Oba rozwiązania mogą być również łączone w celu osiągnięcia jak najbardziej korzystnych wartości wskaźników technologicznych. W pracy zawarto krótki przegląd literatury związanej z produkcją związków z segmentu *fine chemicals* z zastosowaniem cieczy jonowych oraz enzymów, a także przedstawiono, jakie instalacje pilotowe powstają, wykorzystując którąś z omawianych technik.

Innovative technologies in synthesis of *fine chemicals*

Keywords: ionic liquids, catalysis, enzymes, *fine chemicals*

Abstract: Due to increasing emphasis on the issues connected with green chemistry and designing of sustainable chemical synthesis, more and more possibilities are available in order to eliminate conventional solvents and catalysts. Approaches, which allow to replace the dangerous substances with more environmentally-friendly, generating less waste through applying more selective catalysts or less energy-intensive processes are available. Ionic liquids are one of the innovative tools, allowing to eliminate the volatile organic compounds from chemical processes and designing of modern catalysts as well as highly selective extractants. Enzymes are second important approach with growing significance in the industry. Both approaches can be connected with achieving the most favourable values of factors in processes. In this work, a brief review concerning *fine chemicals* production with application of ionic liquids and enzymes as well as pilot plants connected with this issues.

Anna Wojtacha¹, Marek Opiela²

Wpływ Ce, La i Nd na morfologię i skład chemiczny wtrąceń niemetalicznych w stalach HSLA

1. Wprowadzenie

Stale mikrostopowe wywodzą się bezpośrednio ze stali spawalnych konstrukcyjnych niestopowych zawierających do ok. 0,2% C oraz ok. 1,5 % Mn, przy czym mangan oprócz odtleniania oraz wiązania się z siarką w MnS, wyraźnie obniża temperaturę przejściową kruchości stali oraz polepsza jej hartowność. Pod koniec lat pięćdziesiątych XX wieku, pojawiły się nieoczekiwane możliwości wykorzystania drobnoziarnistej struktury do zwiększenia granicy plastyczności przy jednoczesnym obniżeniu temperatury przejściowej kruchości, dzięki przypadkowemu wprowadzeniu do stali niewielkiej ilości niobu. Dalsze badania doprowadziły do opracowania nowych jakościowo, dobrze spawalnych stali o użej wytrzymałości typu HSLA (z ang. High Strength Low Alloy), do których wprowadza się mikrododatki Nb, Ti oraz V, wykazujące duże chemiczne powinowactwo do węgla i azotu oraz B w ilości do 0,005% – zwiększającego hartowność [1, 2].

W ostatnich dwudziestu latach zagadnienia dotyczące oddziaływania wtrąceń niemetalicznych były wiodącymi tematami wielu badań i prac naukowych, ze względu na ich istotny wpływ na własności mechaniczne stali. Wcześniej wtrącenia niemetaliczne były traktowane jak szkodliwe, lecz konieczny produkt odsiarczania oraz odtleniania stali, który należy usunąć lub maksymalnie zmodyfikować tak, aby nie obniżał własności stali. W wyniku przeprowadzonych badań nad zachowaniem wtrąceń niemetalicznych w trakcie krzepnięcia stali wykazano, że w zależności od składu chemicznego oraz wielkości mogą one mieć różny wpływ na własności mechaniczne stali: od negatywnego do warunkującego uzyskanie pożądanych własności mechanicznych. Produkty reakcji odtleniania i odsiarczania w postaci tlenków czy siarczków, częściowo pozostają w stali po zakrzepnięciu w postaci wtrąceń niemetalicznych, pogarszających własności mechaniczne wyrobów. Wtrącenia siarczkowe MnS rozmieszczają się na granicach ziarn, a tlenkowe typu Al_2O_3 występują w postaci dendrytycznej. Podczas obróbki plastycznej na gorąco siarczki wydłużają się w kierunku płynięcia metalu, a tlenki kruszą się i przyjmują postać łańcuskową. Jest to przyczyną wystąpienia niekorzystnej anizotropii własności plastycznych wyrobów walcowanych [3÷7].

¹ anna.wojtacha@polsl.pl, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska

² marek.opiela@polsl.pl, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska

W celu ograniczenia anizotropii własności plastycznych przeprowadza się modyfikację wtrąceń niemetalicznych związkami wapnia. Ten pierwiastek wypiera z wtrąceń siarczowych Mn, a wtrącenia tlenków glinu przekształcają się w ciekłe gliniany wapnia. Podobne oddziaływanie wykazują metale ziem rzadkich, tj. Ce, La, Nd oraz Pr. Wymienione pierwiastki, wprowadzane do stali w postaci miszmetalów, wykazują duże powinowactwo do tlenu i siarki. Efektem ich oddziaływania jest otrzymanie zmodyfikowanych, złożonych tlenków, siarczaków lub wtrąceń tlenkowo-siarczowych o postaci globularnej, trudno odkształcalnych w procesie obróbki plastycznej stali na gorąco. Metale ziem rzadkich cechują się dużym powinowactwem do tlenu i siarki oraz wysokimi temperaturami topnienia ich związków, dzięki czemu tworzą się one od razu po dodaniu do ciekłej stali. Natomiast z powodu ich dużej gęstości, trudno jest usunąć je z ciekłego metalu. Wtrącenia niemetaliczne o takiej morfologii będą słabo wpływały na anizotropię własności plastycznych wyrobów z tej grupy stali [3, 8÷15].

Celem pracy jest określenie skuteczności modyfikacji wtrąceń niemetalicznych pierwiastkami ziem rzadkich w stalach typu HSLA.

2. Materiał i metodyka badań

Materiał do badań stanowiły dwie stale konstrukcyjne mikrostopowe o wysokiej wytrzymałości typu HSLA. Ich skład chemiczny został zestawiony w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny badanych stali

Zawartość składników, % mas.							
Stal A							
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
0,31	1,45	0,30	0,006	0,004	0,26	0,11	0,22
Nb	Ti	V	B	Cu	Al	N	O
-	0,033	0,008	0,003	0,20	0,040	0,0043	0,0006
Stal B							
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
0,28	1,41	0,29	0,008	0,004	0,26	0,11	0,22
Nb	Ti	V	B	Cu	Al	N	O
0,027	0,028	0,019	0,003	0,20	0,025	0,0039	0,0006

Źródło: [Opracowanie własne]

Wytopy badanych stali zostały zmodyfikowane metalami ziem rzadkich. Jako nośnika pierwiastków ziem rzadkich zastosowano miszmetal w ilości 2 g na 1 kg stali. Do stali A wprowadzono 0,060% Ce, 0,025% La oraz 0,024% Nd, natomiast do stali B odpowiednio 0,056% Ce, 0,030% La oraz 0,022% Nd.

Wytopy badanych stali zostały wykonane w laboratoryjnym próżniowym piecu indukcyjnym VSG-100S. Odlewanie zrealizowano w atmosferze argonu przez każdą pośrednią do wlewnicy żeliwnej z nadstawką o kwadratowym przekroju: góra – 160/dół – 140x640 mm. Wstępną obróbkę plastyczną wlewków

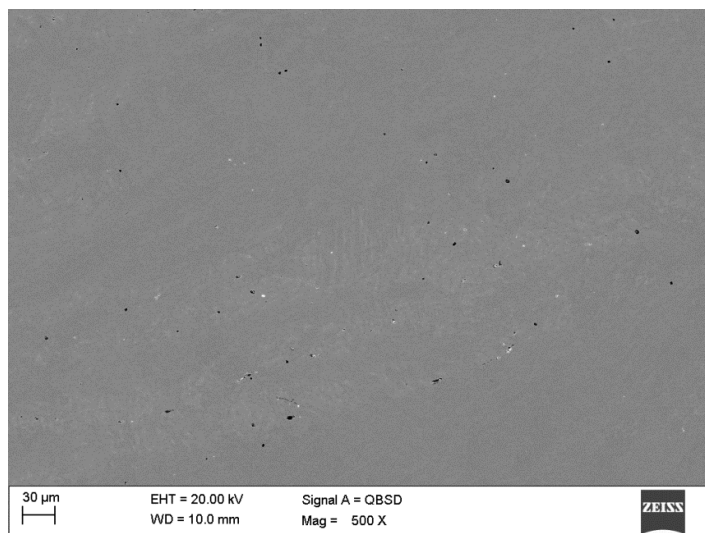
na płaskowniki o przekroju 30x160 mm przeprowadzono metodą kucia swobodnego na prasie hydraulicznej Kawazoe o nacisku 300 ton.

Mikroanalizę składu chemicznego analizowanych wtrąceń niemetalicznych i skuteczności ich modyfikacji metalami ziem rzadkich przeprowadzono przy użyciu wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego SUPRA 35 firmy ZEISS. Dla uzyskania obrazów wykorzystano detekcję elektronów wtórnych o napięciu przyspieszającym 20 kV. Do mikroanalizy składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych – analizy punktowej – wykorzystano spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS firmy EDAX TRIDENT XM4.

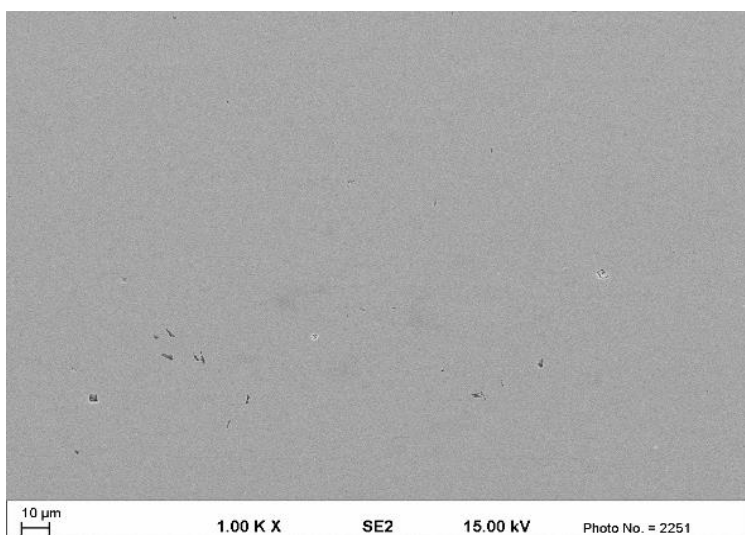
Ilościową analizę wtrąceń niemetalicznych obejmującą liczbę wtrąceń przypadającą na 1 mm² powierzchni zglądu, pomiar pola powierzchni wtrącenia, udział powierzchniowy oraz ocenę współczynnika anizotropii, przeprowadzono na nietrawionych zglądach o powierzchni 100 mm². W badaniach wykorzystano automatyczny analizator obrazu LEICA Qwin współpracujący z mikroskopem świetlnym AXIOVERT 405 OPTION.

3. Wyniki badań

Analiza ilościowa wtrąceń niemetalicznych po wstępnym przekuciu wlewków pozwoliła na określenie parametrów stereologicznych – liczby wtrąceń niemetalicznych przypadających na 1 mm², ich udziału powierzchniowego, średniego pola powierzchni wtrącenia i współczynnika wydłużenia. Analiza wykazała, że badane stale charakteryzują się niewielkim udziałem wtrąceń niemetalicznych, głównie w postaci globularnej (rys. 1, rys. 2).



Rysunek 1. Drobne wtrącenia niemetaliczne na przekroju wzdłużnym próbki stali A
[Opracowanie własne]



Rysunek 2. Drobne wtrącenia niemetaliczne na przekroju wzdłużnym próbki stali B
[Opracowanie własne]

Wyniki dotyczące ilościowej analizy wtrąceń niemetalicznych badanych stali przedstawiono w tabeli 2. Z danych zestawionych w tej tablicy wynika, że liczba wtrąceń niemetalicznych przypadających na 1 mm^2 w stali A wynosi około 33, natomiast ich średni udział powierzchniowy 0,235%. Ta stal zawiera globularne oraz słabo wydłużone wtrącenia niemetaliczne, przy czym średnie pole powierzchni wtrącenia wynosi około $20 \mu\text{m}^2$. Przeprowadzona analiza pozwoliła również na określenie współczynnika wydłużenia, stanowiącego stosunek długości do grubości wtrącenia. Jego niewielka wartość równa 1,23 wskazuje, że wykonana modyfikacja wtrąceń niemetalicznych pierwiastkami ziem rzadkich wpłynęła na ograniczenie skłonności do wydłużania się wtrąceń.

Tabela 2. Wyniki ilościowej analizy wtrąceń niemetalicznych na przekroju wzdłużnym próbek

Parametry wtrąceń niemetalicznych	Wartość minimalna		Wartość maksymalna		Wartość średnia	
	Stal A	Stal B	Stal A	Stal B	Stal A	Stal B
Liczba wtrąceń, mm^{-2}	8,00	5,00	43,00	36,00	33,00	25,15
Udział powierzchniowy, %	0,04	0,02	0,45	0,28	0,235	0,191
Pole powierzchni wtrącenia, μm^2	4,36	2,58	64,17	54,10	19,88	17,33
Współczynnik wydłużenia	1,09	1,02	1,41	1,28	1,23	1,12

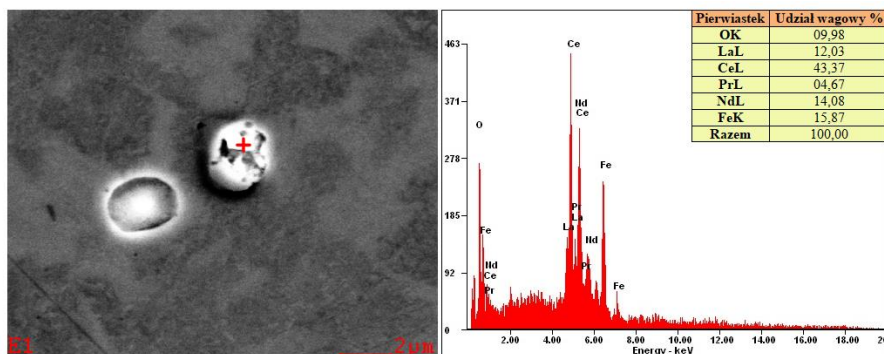
Źródło: [Opracowanie własne]

Wykonana analiza na przekroju wzdłużnym próbki stali B wykazała, że liczba wtrąceń niemetalicznych przypadających na 1 mm^2 zglądu wynosi około 25, natomiast ich średnie pole powierzchni wynosi około $17 \mu\text{m}^2$. Średni udział

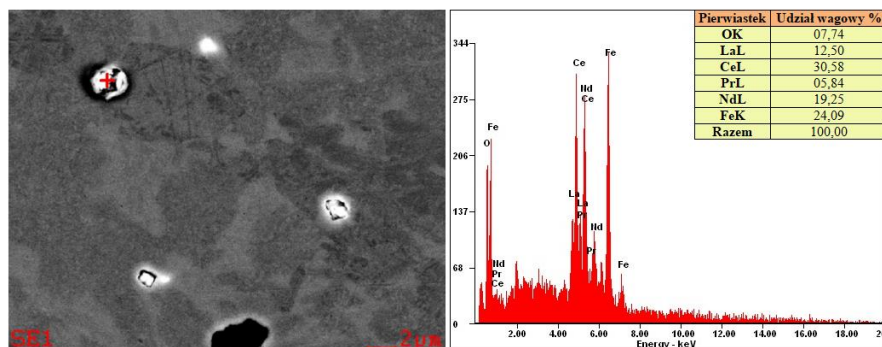
powierzchniowy wtrąceń niemetalicznych w stali B jest równy 0,191%. Wartość współczynnika wydłużenia w stali B wynosi 1,12.

Wykonana mikroanaliza składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych wykazała dużą skuteczność modyfikacji wtrąceń niemetalicznych metalami ziem rzadkich. Na spektrogramach wtrąceń niemetalicznych występują linie widmowe pochodzące od Ce, La, Nd i Pr, oraz tlenu, siarki i żelaza. Obecność na spektrogramach linii widmowych pochodzących od Fe jest wynikiem analizy pewnej części osnowy otaczającej wtrącenie niemetaliczne. Po wstępnym przekuciu wlewków na płaskowniki nie ujawniono wydłużonych wtrąceń.

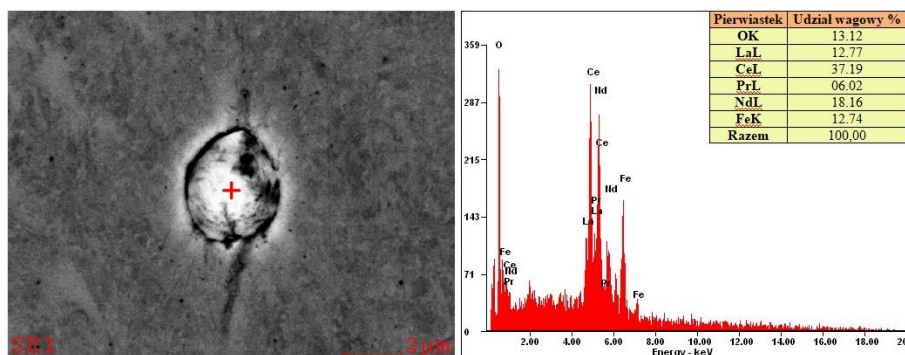
Na próbkach obu stali ujawniono w przeważającej części przypadków bardzo drobne, złożone, globularne wtrącenia niemetaliczne typu tlenkowego (rys. 3÷5), rzadziej wtrącenia typu tlenkowo-siarczkowego. W tych wtrąceniach Mn oraz Al zostały niemal całkowicie wyparte przez Ce, La, Nd i Pr, co potwierdza prawidłowość zastosowanej modyfikacji składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych.



Rysunek 3. Widok zmodyfikowanego wtrącenia typu tlenkowego oraz widmo spektrometryczne wtrącenia w stali A [Opracowanie własne]

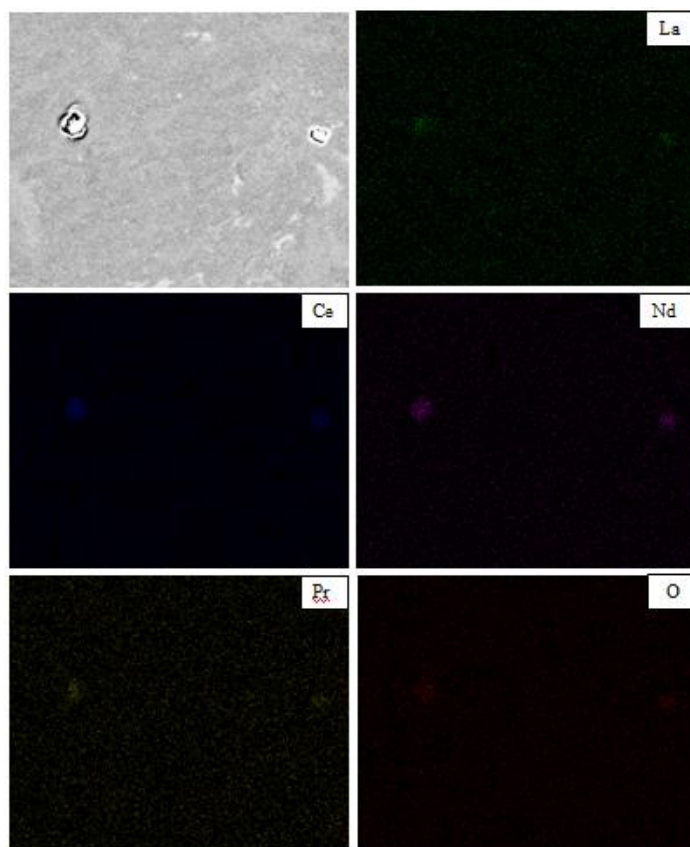


Rysunek 4. Widok zmodyfikowanego wtrącenia typu tlenkowego oraz widmo spektrometryczne wtrącenia w stali A [Opracowanie własne]



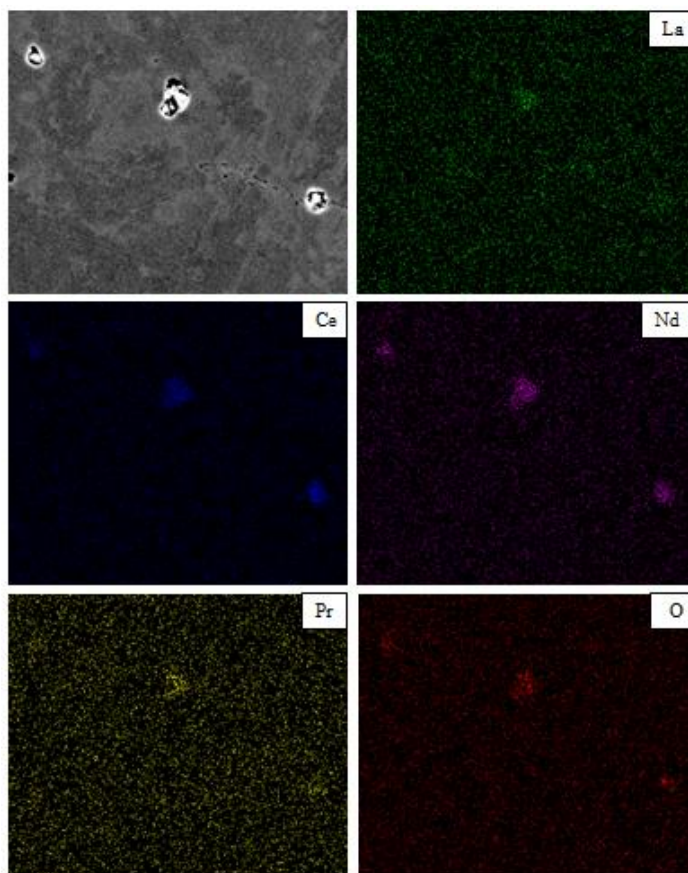
Rysunek 5. Widok zmodyfikowanego wtrącenia typu tlenkowego oraz widmo spektrometryczne wtrącenia w stali B [Opracowanie własne]

Dokładną lokalizację poszczególnych pierwiastków można określić na podstawie map rozkładu pierwiastków analizowanego wtrącenia (rys. 6, rys. 7).



Rysunek 6. Widok zmodyfikowanego wtrącenia typu tlenkowego oraz mapy rozmieszczenia La, Ce, Nd, Pr i O w stali A [Opracowanie własne]

O całkowitej modyfikacji wtrąceń niemetalicznych świadczy wyparcie Mn i Al przez Ce, La i Nd. Duża stabilność związków metali ziem rzadkich odzwierciedla ich wysoka temperatura topnienia. Przykładowe temperatury topnienia tlenków Ce_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 wynoszą odpowiednio 2177, 2249 i 2271°C, a temperatury topnienia siarczków Ce_2S_3 , La_2S_3 , Nd_2S_3 – odpowiednio 2150, 2099 i 2199°C. Dla porównania, temperatura topnienia MnS wynosi 1539°C, a Al_2O_3 – 2030°C. Wartości temperatur topnienia tlenków i siarczków metali ziem rzadkich są znacznie wyższe od temperatur topnienia MnS i Al_2O_3 .



Rysunek 7. Widok zmodyfikowanego wtrącenia typu tlenkowego oraz mapy rozmieszczenia La, Ce, Nd, Pr i O w stali B [Opracowanie własne]

Ocena stopnia zanieczyszczenia stali wtrąceniami niemetalicznymi wykazała, że proces wytapiania razem z modyfikacją wtrąceń niemetalicznych pierwiastkami ziem rzadkich został przeprowadzony poprawnie. Zastosowanie materiałów wsadowych cechujących się dużą czystością, a także wykonanie wytopów w warunkach próżniowych, spowodowało uzyskanie niskiej zawartości siarki o stężeniu 0,004% i tlenu o stężeniu 6 ppm (tablica 1). Dużej czystości metalurgicznej odpowiada mały udział wtrąceń niemetalicznych, który wynosi

0,235% w stali A oraz 0,191% w stali B. Zdecydowaną większość stanowią globularne, drobne wtrącenia niemetaliczne typu tlenkowego, a nieco rzadziej wtrącenia typu tlenkowo-siarczkowego, o średnim polu powierzchni około $19 \mu\text{m}^2$.

Wprowadzenie miszmetalów w ilości 2 g na 1 kg stali spowodowało całkowitą modyfikację składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych, co wiązało się z wyparciem Mn z wtrąceń siarczkowych oraz Al z wtrąceń tlenkowych przez Ce, La, Nd i Pr, które utworzyły z tlenem i siarką związki o wyższej stabilności temperaturowej, w porównaniu z Mn oraz Al. Niska wartość współczynnika wydłużenia badanych stali mieszczącego się w zakresie od 1,12 do 1,23, decyduje o niewielkiej podatności wtrąceń niemetalicznych do wydłużania się.

4. Podsumowanie

Zastosowanie materiałów wsadowych o dużej czystości, a także wykonanie wytopów w warunkach próżniowych pozwoliło na uzyskanie niskiej zawartości siarki o stężeniu 0,004% oraz tlenu o stężeniu 6 ppm. Dużej czystości metalurgicznej odpowiada mały udział wtrąceń niemetalicznych. Wprowadzenie do stali metali ziem rzadkich spowodowało modyfikację składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych, związaną z wyparciem Mn z wtrąceń siarczkowych oraz Al z wtrąceń tlenkowych. Analiza składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych wykazała, że w zdecydowanej większości są to drobne tlenki, rzadziej siarczki, zmodyfikowane metalami ziem rzadkich. Morfologia zmodyfikowanych wtrąceń niemetalicznych powoduje, że są one trudno odkształcalne w procesie obróbki plastycznej na gorąco i w takiej postaci będą słabo wpływały na anizotropię własności plastycznych wyrobów.

Literatura

1. Adamczyk J.: Inżynieria materiałów metalowych, część 1, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004.
2. Adamczyk J.: Inżynieria wyrobów stalowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000.
3. Opiela M.: Oddziaływanie ceru, lantanu i neodymu na morfologię i skład chemiczny wtrąceń niemetalicznych w stalach mikrostopowych, Hutnik – Wiadomości Hutnicze, 3, 2014, s. 142-148.
4. Wypartowicz J., Podorska D.: Kształtowanie składu chemicznego wydzielen tlenkowo-siarczkowych przy odtlenianiu stali manganem, krzemem i tytanem, Hutnik – Wiadomości Hutnicze, 3, 2006, s. 91-96.
5. Oikawa K., Ishida K., Nishizawa T.: Effect of titanium addition on the formation and distribution of MnS inclusions in steel during solidification, ISIJ International, 37, 1997, p. 332-338.
6. Ishikawa F., Takahashi T., Ochi T.: Intergranular ferrite nucleation in medium-carbon vanadium steels, Met. Materials Transaction A, 25, 1994, p. 926-936.
7. Gladman T.: The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels, The Institute of Materials, London 1997.

8. Grajcar A., Galisz U., Bułkowski L.: Modyfikacja wtrąceń niemetalicznych pierwiastkami ziem rzadkich w wysokomanganowych stalach austenitycznych typu C-Mn-Si-Al., *Hutnik – Wiadomości Hutnicze*, 2, 2011, s.178-187.
9. Bolanowski K.: Wpływ dodatków metali ziem rzadkich na strukturę i własności stali. *Hutnik – Wiadomości Hutnicze*, nr 7-8, 2004, s. 323-325.
10. Opiela M., Grajcar A.: Modification of non-metallic inclusions by rare-earth elements in microalloyed steels. *Archives of Foundry Engineering*, 2012, vol. 12 iss. 2, s. 129-134.
11. Opiela M., Kamińska M.: Influence of the rare-earth elements on the morphology of non-metallic inclusions in microalloyed steel. *Journal of Achievements in Materials Manufacturing Engineering*, 2011 vol. 47 iss. 2, s. 149-156.
12. Waudby P.E.: Rare earth additions to steel. *Journal International Metals Reviews*, v. 23, 1978, p. 74-98.
13. Grajcar A.: Modyfikacja wtrąceń niemetalicznych pierwiastkami ziem rzadkich w niskostopowych stalach typu C-Mn-Si-Al. *Rudy Metale*, 2010 R. 55 nr 3, s. 143-152.
14. Pytel S.: Ocena odkształcalności wtrąceń niemetalicznych w stali, wyd. Politechniki Krakowskiej, Kraków, 1989.
15. Wolańska N., Lis A.K., Lis J.: Microstructure investigation of low carbon steel after hot deformation, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 20, 2007, p. 291-294.

Wpływ Ce, La i Nd na morfologię i skład chemiczny wtrąceń niemetalicznych w stalach HSLA

Słowa kluczowe: wtrącenia niemetaliczne, modyfikacja, morfologia, stale typu HSLA.

Streszczenie: W pracy zostały przedstawione wyniki badań modyfikacji wtrąceń niemetalicznych pierwiastkami ziem rzadkich w stalach mikrostopowych. Morfologię oraz skład chemiczny wtrąceń niemetalicznych w stalach mikrostopowych modyfikowano Ce, La i Nd. Badania wykazały, że badane stale cechują się wysoką czystością metalurgiczną i niewielką zawartością siarki (0,004%), fosforu ($0,006 \pm 0,008\%$) oraz tlenu (6ppm). W stalach ujawniono niewielką ilość drobnych, globularnych, złożonych wtrąceń niemetalicznych typu tlenkowego i typu tlenkowo-siarczkowego, o średniej powierzchni przekroju $17\mu\text{m}^2$. Ce, La oraz Nd całkowicie wyparły Mn z wtrąceń siarczkowych i Al z wtrąceń tlenkowych, co świadczy o modyfikacji wtrąceń niemetalicznych.

Effect of Ce, La and Nd on the morphology and chemical composition of non-metallic inclusions in HSLA-type steels

Keywords: non-metallic inclusions, modification, morphology, HSLA-type steels.

Abstract: The results of the research of the modification of non-metallic inclusions by rare-earth elements in the microalloyed steels. The morphology and chemical composition of non-metallic inclusions in microalloyed steels was modified by Ce, La and Nd. Studies showed that steels were characterized by high metallurgical purity and a low concentration of sulphur (0.004%), phosphorus ($0.006 \pm 0.008\%$) and oxygen (6 ppm). In steels are a small amount of fine, globular, complex oxide and oxide-sulphide non-metallic inclusions, with a mean area $17\mu\text{m}^2$. Ce, La and Nd causes modification of non-metallic inclusions with displacement of Mn from sulphide particles and Al from oxide particles.

Anna Woźniak¹, Marcin Adamiak²

Badanie wpływu parametrów druku w procesie SLM na własności stali 316L

1. Rozdział

Technologie przyrostowe stanowią zespół procesów obejmujących etapowe nabudowanie materiału, w postaci filamentu, drutu lub proszku, realizowane w sposób warstwowy, punktowy lub powierzchniowy. Jedną z najpopularniejszych technologii druku 3D, wykorzystujących proszkowy materiał metalowy stanowi Selective Laser Melting (SLM), należącej do grupy metod Powder Bed Fusion (PBF). Pierwszy etap produkcji polega na opracowaniu geometrycznego modelu CAD, stanowiącego wirtualny zapis tworzonego detalu. Następnie po przekonwertowaniu pliku do standardowego formatu .STL, w programie dedykowanym urządzeniu drukującemu, model podlega podziałowi na przekroje oddalone od siebie o zadaną grubość warstwy oraz ustalane są parametry technologiczne samego procesu druku. W komorze roboczej urządzenia materiał rozprowadzany jest za pomocą wałka lub ostrza na powierzchni platformy budowlanej. Proces realizowany jest w atmosferze gazu ochronnego (argon, hel, azot), celem zminimalizowania przebiegu ustalania oraz degradacji przetwarzanego proszku, gdzie dobór rodzaju gazu uzależniony jest od stopnia reaktywności proszku. Następnie rozpoczyna się ekspozycja laserowa. Laser porusza się zgodnie z bitmapą, stanowiącą wirtualny zapis tworzonego elementu. Po utworzeniu pierwszej warstwy modelu, platforma budowlana (ruchoma w osi OZ) obniża się o zadaną wcześniej grubość warstwy i rozprowadzana jest nowa warstwa proszku. Czynności powtarzane są n-krotnie, aż do uzyskania pełnego elementu [1-14].

Technologia SLM nie wykazuje ograniczeń odnośnie do kształtu, natomiast własności finalnie otrzymywanego elementu uzależnione są od parametrów procesu, które schematycznie można podzielić na cztery kategorie [1-5, 10, 16-18]:

- parametry związane z materiałem: kształt, rozmiar, skład chemiczny, jednorodność,
- parametry druku: odległość między punktami skanowania PD, odległość między liniami HD, szybkość skanowania SP, moc lasera P, średnica plamki lasera D,

¹ anna.wozniak@polsl.pl, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://imiib.polsl.pl/>

² marcin.adamiak@polsl.pl, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://imiib.polsl.pl/>

- strategia druku: model przejścia wiązki lasera,
- parametry związane z syntetyzowaną warstwą: grubość warstw t, szybkość nakładania warstw, jednorodność warstw.

2. Materiał do badań

Przedmiotem badań jest proszek stali 316L (Renishaw) o składzie chemicznym przedstawionym w Tabeli 1. Proszek był o sferycznym kształcie i nominalnym rozkładzie wielkości cząstek z przedziału od 15 do 45 μm .

Tabela 1. Nie należy umieszczać kropki na końcu podpisu

C	Si	Mn	P	S	
≤ 0.03	≤ 1.00	≤ 2.00	≤ 0.045	≤ 0.03	
Cr	Ni	Mo	O	N	Fe
16.00 to 18.00	10.00 to 14.00	2.00 to 3.00	≤ 0.01	≤ 0.10	Reszta

Źródło: [Opracowanie własne]

Próbki do badań zostały wytworzone technologią Selective Laser Melting (SLM) z użyciem maszyny SLM/SLS typu AM125 (Renishaw), wyposażonej w ciągły laser iterbowy (YFL) o długości fali 1070 nm, maksymalnej mocy do 200W, szybkości skanowania do 2000 mm/s i średnicy plamki lasera 35 μm . Proces realizowany był w atmosferze argonu, jako gazu ochronnego.

Proces optymalizacji polegał na doborze wartości gęstości energii dostarczonej do materiału proszkowego E, wyliczonej zgodnie ze wzorem liczby Anderwsa (wzór 1) dla którego P – moc laser, t – grubość warstwy, PD – odległość między punktami skanowania, SP – szybkość skanowania. Wartości parametrów przeprowadzonego procesu przedstawiono w Tabeli 2. Probki wytworzono przy wykorzystaniu standardowej, naprzemiennej metody skanowania (Rysunek 1).

$$E = \frac{P}{t \times PD \times SP} \quad (1)$$

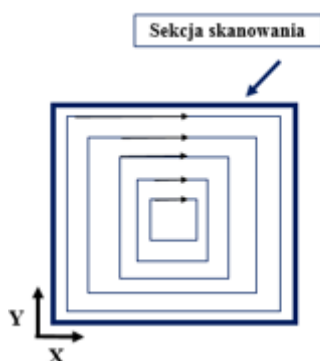
Tabela 2. Parametry procesu druku dla zmiennej wartości gęstości energii

Nr	P, [W]	SP, [mm/s]	PD, [mm]	t, [mm]	E, [J/mm ³]
1	150	600	0,05	0,05	100
2	150	400	0,05		150
3	150	300	0,05		200
4	150	500	0,02		300
5	200	500	0,02		400
6	250	300	0,02		500

Tabela 2 cd. Parametry procesu druku dla zmiennej wartości gęstości energii

Nr	P, [W]	SP, [mm/s]	PD, [mm]	t, [mm]	E, [J/mm ³]
7	150	500	0,01		600
8	200	300	0,02		680
9	150	400	0,01		750
10	200	500	0,01		800
11	150	300	0,01		1000
12	200	300	0,01		1333

Źródło: [Opracowanie własne]



Rysunek 1. Naprzemienna strategia skanowania [Opracowanie własne]

Próbki do badań były w kształcie sześciątów o długości krawędzi 10 mm. Parametry procesu druku oraz strategia skanowania zostały zdefiniowane z wykorzystaniem programu MARCAM AutoFab (PresseBox).

Po zakończonym procesie druku próbki zostały poddane wstępnej obróbce mechanicznej, obejmującej szlifowanie i polerowanie mechaniczne, przeprowadzone z użyciem szlifierko-polerki TERGAMIN – 30 (Struers). Szlifowanie realizowane było na wodnych papierach ściernych o gradacji 300, 500, 600, 800, 100 ziaren/mm². Polerowanie przeprowadzono z użyciem diamentowych past (PD-Paste 9 μm, 6 μm, 3 μm and 1 μm) oraz standardowej koloidalnej zawiesiny krzemu – OPU-U 0,04 μm). W celu ujawnienia struktury badanych, próbki trawiono z użyciem roztworu Nitalu (Etanol 100 ml, kwas azotowy 1-10 ml).

2.1. Obserwacje makroskopowa

Celem identyfikacji powierzchni badanych próbek, przeprowadzono obserwacje makroskopowe przy użyciu mikroskopu świetlnego Axio Observer Z1 firmy Zeiss przy powiększeniu x50.

2.2. Analiza SEM/EDS

Celem uzyskania większej rozdzielczości zdjęć topografii powierzchni, wykorzystano Skaningowy Mikroskop Elektronowy Supra 35 (Zeiss), wyposażonego w detektor elektronów wtórnych SE. Dodatkowo przeprowadzono jakościową i ilościową mikroanalizę składu chemicznego przy użyciu dyspersyjnej spektroskopii rentgenowskiej EDS.

2.3. XRD

Analiza składu fazowego badanych próbek przeprowadzono z wykorzystaniem dyfrakometru X`Pert PRO X-ray (Panalytical). Badania przeprowadzono z użyciem lampy kobaltowej przy napięciu 40 kV i prądzie 30 mA. W celu wykonania analizy fazy rentgenowskiej w geometrii Bragga-Brentano zastosowano 3D detektor 2Θ Bragg. Pomiarów wykonano w zakresie kątów 2Θ Bragg od 40 do 100 °.

2.4. Pomiary gęstości

Pomiar gęstości próbek przeprowadzono w oparciu o metodę Archimidesa [13]. W tym celu wykorzystano wagę analityczną Radwag AS 220 R2 o dokładności pomiarów ± 0.0001 g. Dla każdej badanej próbki przeprowadzono pięć pomiarów.

2.5. Pomiary chropowatości

Pomiary chropowatości przeprowadzono z wykorzystaniem profilometru Surftronic 25 firmy Taylor Hobson w oparciu o metodę stykową. Pomiary przeprowadzono na odcinku 0,8 mm z dokładnością $\pm 0,1$ mm i na ich podstawie wyznaczono parametr R_a – średnia arytmetyczna rzędnych profilu. Dla każdej badanej próbki przeprowadzono pięć pomiarów.

2.6. Testy korozyjne

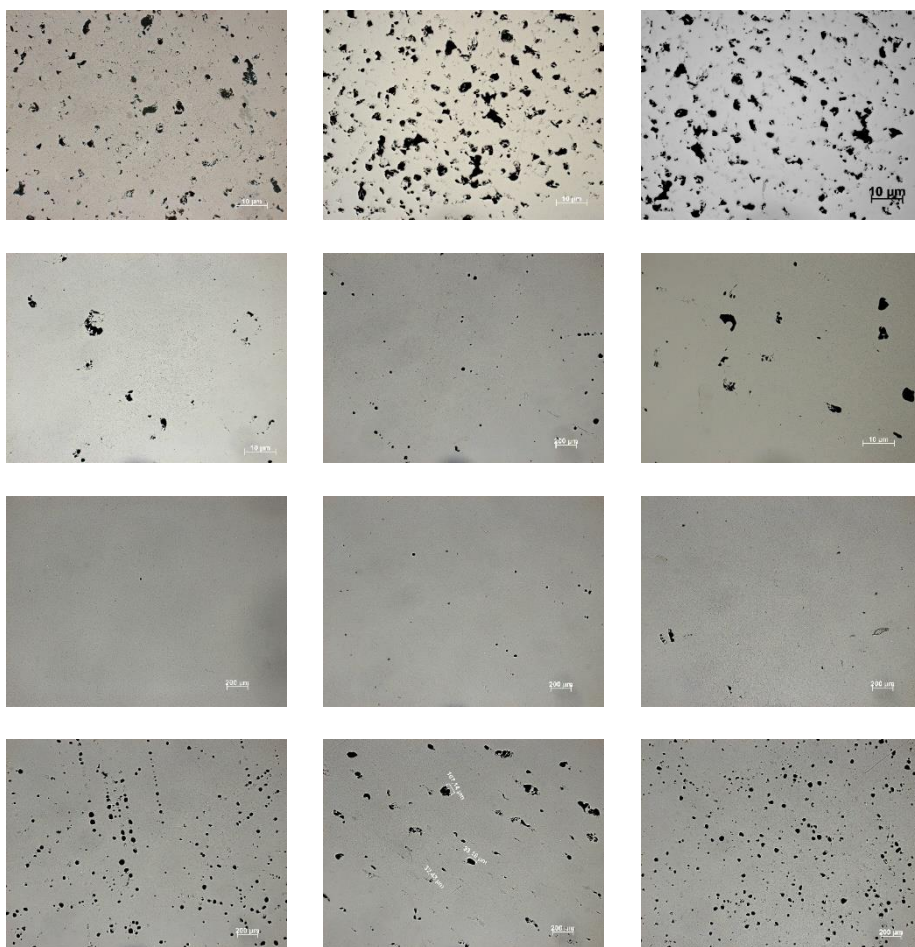
W celu określenia odporności na korozję wżerową, przeprowadzono badania potencjodynamiczne zgodnie z normą PE-EN ISO 10993-15 [15]. Stanowisko pomiarowe wyposażone było w potencjostat Atlas 0531 EU (ATLAS-SOLLICH), komputer PC z programem AtlasLab oraz celę elektrochemiczną z układem trój-elektrodowym. Jako elektrodę odniesienia zastosowano nasyconą elektrodę Ag/AgCl, elektrodę pomocniczą stanowił drut platynowy (PtP-201), a badania próbka była elektrodą pracującą. Rejestrację krzywych polaryzacji anodowych rozpoczęto od wartości potencjału początkowego, wyznaczonego zgodnie ze wzorem $E_{\text{start}} = E_{\text{ocp}} - 100$ mV. Polaryzacja próbek przebiegała z prędkością 1 mV/s. Następnie po uzyskaniu wartości potencjału $E = 4000$ mV lub gęstości prądu anodowego $i = 1$ mA/cm², zmieniono kierunek polaryzacji, rejestrując przebiegi krzywych powrotnych. Na podstawie zarejestrowanych krzywych wyznaczono wielkości charakteryzujące odporność na korozję wżerową,

tj. potencjał korozyjny E_{kor} [mV], potencjał przebicia E_b [mV], potencjał repasywacji E_{cp} , opór polaryzacyjny R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$).

3. Wyniki badań

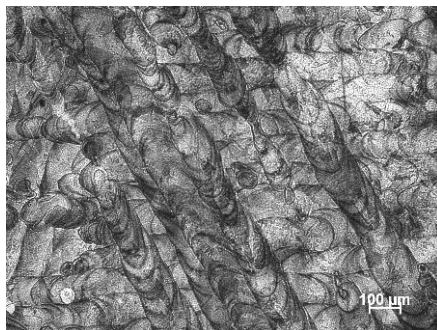
3.1. Obserwacje makroskopowe

Przeprowadzone obserwacje makroskopowe badanych próbek (Rysunek 2), wykazały, że jedynie próbki grupy 7, wyprodukowane przy zastosowaniu gęstości energii $E = 600 \text{ J/mm}^3$ charakteryzują się jednolitą, homogeniczną powierzchnią, pozbawioną defektów w postaci porów i szczelin. Zmniejszenie lub zwiększenie gęstości energii dostarczonej do powierzchni proszku skutkuje wzrostem udziału porów w całej objętości wytwarzanych próbek.



Rysunek 2. Wyniki obserwacji makroskopowych badanych próbek [Opracowanie własne]

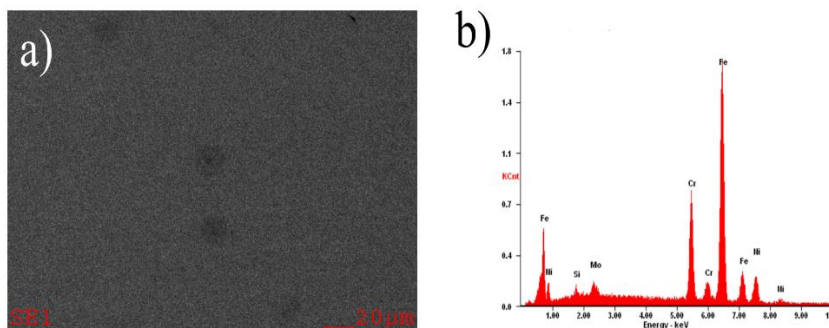
Rysunek 3 przedstawia morfologię powierzchni próbek grupy 7, typową dla elementów pozyskiwanych metodami druku 3D. Próbki charakteryzują się mikrostrukturą składającą się z ściśle ułożonych ścieżek skanowania, nachodzących na siebie, tworząc efekt „rybiej łuski”. W obszarze puli stopu widoczne są ziarna kolumnowe, narastające w kierunku gradientu temperaturowego.



Rysunek 3. Morfologia powierzchni badanych próbek (grupa 7) x100 [Opracowanie własne]

3.2. Analiza SEM/EDS

Na podstawie przeprowadzonej mikroanalizy składu chemicznego dla próbek grupy 7, charakteryzującej się wolną od defektów strukturą powierzchni, nie stwierdzono znaczących różnic stężeń pierwiastków w porównaniu do wartości podanych w karcie materiałowej (Rysunek 4, Tabela 3).



Rysunek 4. Wyniki analizy SEM/EDS dla próbek grupy 7 a) Zdjęcie SEM, b) spektra EDS [Opracowanie własne]

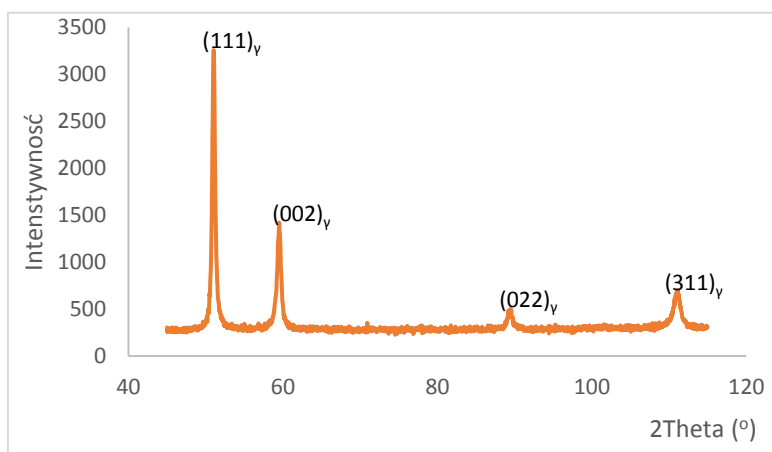
Tabela 3. Wyniki mikroanalizy składu chemicznego dla próbek grupy 7

Pierwiastek	% masowy	% atomowy
Fe	64,2	64,5
Cr	17,9	19,6
Ni	12,2	11,7
Mo	2,7	1,2
Si	0,8	1,7

Źródło: [Opracowanie własne]

3.3. XRD

Na Rysunku 5 przedstawiono wyniki analizy składu fazowego XRD. W oparciu o wykresy Schaefflera [17] można stwierdzić, że gdy stosunek Cr_{reg}/Ni_{eg} jest mniejszy niż 1,48, w efekcie przebiegu procesów krzepnięcia upłynnionego proszku stali 316L, tworzy się austenit, stanowiący fazę pierwotną oraz ferryt delta. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że uzyskane spektra dla badanych próbek są charakterystyczne dla występowania jedynie austenitu. Z przebrodzonej mikroanalizy składu chemicznego wynika, że stosunek zawartości Cr/Ni wynosi w przybliżeniu 1,47. Stopy o niskiej wartości stosunku Cr/Ni przy znacznych szybkościach chłodzenia krzepną, tworząc jedynie fazę austenitu.



Rysunek 5. Dyfraktogram rentgenowski stali 316L [Opracowanie własne]

3.4. Pomiary gęstości

Wyniki pomiarów gęstości badanych próbek przedstawiono w Tabeli 4. Próbki grupy 7 charakteryzują się największą wartością gęstości równą $\rho = 7,81 \pm 0,09 \text{ g/cm}^3$, stanowiącą w przybliżeniu 98% teoretycznej wartości

gęstości stali 316L ($\rho = 7,99 \text{ g/cm}^3$). Wartość gęstości dla pozostałych grup są mniejsze i mieszają się w zakresie od 7,00 do 7,81 g/cm^3 .

Tabela 4. Wyniki pomiarów gęstości badanych próbek

Numer	Parameters P/SP/PD/t	Gęstość energii E, [mJ/mm ³]	Gęstość, [g/cm ³]
1.	150/600/0,05/0,05	100	7,25 ± 0.09
2.	150/400/0,05/0,05	150	7,05 ± 0.12
3.	150/300/0,05/0,05	200	7,00 ± 0.22
4.	150/300/0,02/0,05	300	7,58 ± 0,16
5.	200/500/0,02/0,05	400	7,74 ± 0,08
6.	150/300/0,02/0,05	500	7,72 ± 0,08
7.	150/500/0,01/0,05	600	7,81 ± 0,09
8.	200/300/0,02/0,05	680	7,75 ± 0,10
9.	150/400/0,01/0,05	750	7,52 ± 0,18
10.	200/500/0,01/0,05	800	7,60 ± 0,13
11.	150/300/0,01/0,05	1000	7,74 ± 0,08
12.	200/300/0,01/0,05	1333	7,39 ± 0,05

Źródło: [Opracowanie własne]

3.5. Pomiary chropowatości

Uzyskane wyniki pomiarów chropowatości badanych próbek zostały przedstawione w Tabeli 5. Najniższą wartość parametru R_a zmierzono dla próbek grupy 7, gdzie średnia wartość wyniosła $R_a = 3,8 \pm 0,1 \text{ }\mu\text{m}$. W przypadku pozostałych grup testowych wartości były większe i mieściły się w zakresie od 3,9 – 6,6 μm , gdzie wartość najwyższa została odnotowana dla próbek grupy 4. Uzyskane zależności są zbliżone do otrzymanych dla pomiarów gęstości. Na podstawie tego można wnioskować, że zastosowanie niskich wartości gęstości energii $E = 100 - 500$ oraz 618 -1333 mJ/mm^3 , skutkuje pogorszeniem własności materiału.

Tabela 5. Wyniki pomiarów chropowatości badanych próbek

Numer	Parameters P/SP/PD/t	Gęstość energii E, [mJ/mm ³]	R_a , [μm]
1.	150/600/0,05/0,05	100	5,9 ± 0,2
2.	150/400/0,05/0,05	150	6,2 ± 0,2
3.	150/300/0,05/0,05	200	5,8 ± 0,1

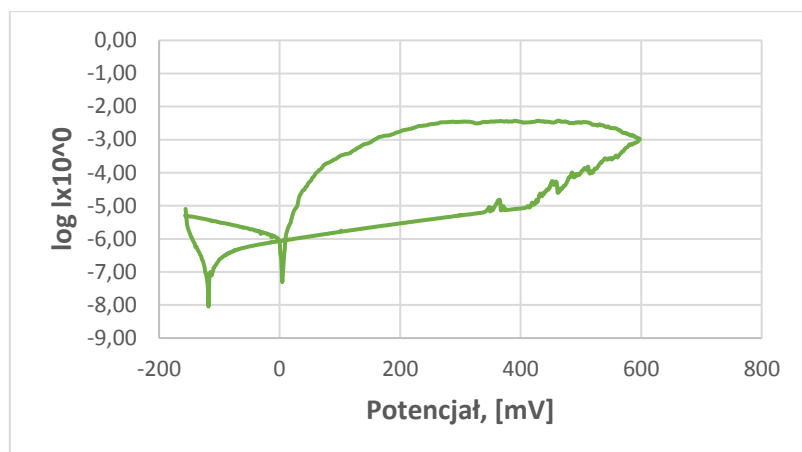
Tabela 5 cd. Wyniki pomiarów chropowatości badanych próbek

Numer	Parameters P/SP/PD/t	Gęstość energii E, [mJ/mm ³]	R _a , [μm]
4.	150/300/0,02/0,05	300	6,6 ± 0,2
5.	200/500/0,02/0,05	400	5,00 ± 0,1
6.	150/300/0,02/0,05	500	6,3 ± 0,2
7.	150/500/0,01/0,05	600	3,8 ± 0,1
8.	200/300/0,02/0,05	680	3,9 ± 0,1
9.	150/400/0,01/0,05	750	4,3 ± 0,1
10	200/500/0,01/0,05	800	4,9 ± 0,1
11.	150/300/0,01/0,05	1000	5,1 ± 0,2
12.	200/300/0,01/0,05	1333	5,6 ± 0,2

Źródło: [Opracowanie własne]

3.6. Testy korozyjne

Wyniki badań odporności na korozję wżerową w postaci krzywych polaryzacji anodowej przedstawiono na Rysunku 6. Natomiast wartości charakteryzujące odporność korozyjną zestawiono w Tabeli 6. Przebiegi krzywych anodowych dla wszystkich badanych grup próbek są zbliżone i wykazują brak obecności pętli histerezy, co świadczy o wystąpieniu potencjału przebicia, oznaczającego inicjację tworzenia się na powierzchni próbek wżerów korozyjnych. Największe wartości potencjału przebicia zostały zarejestrowane dla próbek grupy 11, a uśredniona wartość wynosi $E_b = 580 \pm 3$ mV. W przypadku próbek grupy 7 odnotowano wartości mniejsze, wynoszące w przybliżeniu $E_b = 561 \pm 4$ mV. Potencjał repasywacji nie został natomiast odnotowany dla wszystkich grup testowych. Wartość potencjału korozyjnego dla wszystkich badanych grup próbek mieściły się w zakresie od - 186 mV dla próbek grupy 11 do - 42 mV dla próbek grupy 1. Dodatkowo, wartość oporu polaryzacyjnego dla wszystkich grup mieściły się w zakresie $R_p = 16 \Omega/\text{cm}^2 - 39 \Omega/\text{cm}^2$. Na podstawie uzyskanych wyników, można wnioskować, że próbki grupy 7 charakteryzują się optymalnymi własnościami odporności na korozję wżerową – wartość potencjału korozyjnego wynosił $E_{kor} = -133 \pm 5$ mV, potencjału przebicia $E_b = 560 \pm 4$ mV, a potencjału repasywacji $E_{cp} = 15 \pm 2$ mV.



Rysunek 6. Przykładowa krzywa polaryzacji anodowej dla próbek grupy 7 [Opracowanie własne]

Tabela 6. Wyniki badań odporności korozyjnej

Nr	Parameters P/SP/PD/t	Gęstość energii E, [mJ/mm ³]	E _{kor} , [mV]	E _b , [mV]	E _{cp} , [mV]	R _p , [mV]
1.	150/600/0,05/0,05	100	- 43 ± 3	340 ± 4	-	30 ± 1
2.	150/400/0,05/0,05	150	- 137 ± 3	321 ± 2	- 51 ± 2	21 ± 3
3.	150/300/0,05/0,05	200	-124 ± 2	365 ± 3	-	24 ± 2
4.	150/300/0,02/0,05	300	-109 ± 6	312 ± 3	- 43 ± 3	39 ± 1
5.	200/500/0,02/0,05	400	-184 ± 3	530 ± 3	-	18 ± 3
6.	150/300/0,02/0,05	500	-177 ± 5	504 ± 3	- 36 ± 2	14 ± 3
7.	150/500/0,01/0,05	600	- 133 ± 5	561 ± 4	+ 15 ± 2	27 ± 3
8.	200/300/0,02/0,05	680	- 172 ± 3	-	-	16 ± 2
9.	150/400/0,01/0,05	750	- 174 ± 3	492 ± 2	+ 3 ± 1	20 ± 2
10.	200/500/0,01/0,05	800	- 173 ± 3	302 ± 3	-	25 ± 3
11.	150/300/0,01/0,05	1000	- 186 ± 3	580 ± 3	-	19 ± 2
12.	200/300/0,01/0,05	1333	- 170 ± 2	204 ± 3	-	22 ± 3

Źródło: [Opracowanie własne]

4. Wnioski

Technologie druku 3D stanowią alternatywę dla tradycyjnych technologii wytwarzania. Oferują możliwość pozyskiwania komponentów o ulepszonych właściwościach oraz o dużej dokładności wymiarowej i precyzji odwzorowania kształtów. Przeprowadzone badania świadczą o istotnym wpływie zmiennych procesowych na właściwości pozyskiwanych elementów. Ilość dostarczonej energii

do powierzchni spiekanego materiału proszkowego wpływa na gęstość pozyskiwanych elementów. W oparciu o uzyskane wyniki badań można stwierdzić, że próbki grupy 7 wytworzone przy wykorzystaniu gęstości energii $E = 600 \text{ J/mm}^3$ przy wartościach parametrów $P = 150 \text{ W}$, $SP = 500 \text{ mm/s}$ oraz $PD = 0,01 \text{ mm}$ charakteryzują się optymalnym zespołem własności. Gęstość próbek grupy 7 stanowi w przybliżeniu 98% gęstości teoretycznej $\rho = 7,81 \text{ g/cm}^3$ ($\rho = 7,99 \text{ g/cm}^3$). Dodatkowo próbki wykazują homogeniczną strukturę austenityczną, pozbawioną defektów. Wykorzystanie zarówno mniejszej lub większej wartości gęstości energii, skutkuje pozyskaniem elementów o znacznym udziale defektów w postaci porów braku fuzji oraz pułapkowaniem związanych powierzchniowo, niecałkowicie przetopionych cząstek proszku. Dodatkowo próbki grupy 7 charakteryzują się najniższymi wartościami chropowatości powierzchni $R_a = 3,8 \pm 0,1 \text{ }\mu\text{m}$ oraz optymalnymi własnościami odporności na korozję wżerową, $E_{kor} = -133 \pm 5 \text{ mV}$, $E_b = 560 \pm 4 \text{ mV}$, $E_{cp} = 15 \pm 2 \text{ mV}$.

Literatura

1. Liverani E., Toschi S., Ceschini L., Fortuanto A., Effect of selective laser melting (SLM) process parameters on microstructure and mechanical properties of 316L austenitic stainless steel, *Journal of material Processing Technology* 2017 vol. 249, pp 255-263, 2017.
2. Gao P., Zou B., Hagan Ch., Gao H., Study on microstructure, mechanical properties and machinability of efficiently additive manufactured AISI 316 L stainless steel by high-power direct laser deposition, vol. 240, pp 12-22, 2017.
3. Cherry J.A., Davies H.M., Mehmood S., Lavery N.P., Brown S.G.R., Sienz J., Investigation into the effect of process parameters on microstructure and physical properties of 316L stainless steel parts by selective laser melting, *The international Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 76, pp. 869-879, 2017.
4. Gao W., Zhang Y., Ramanujan D., Ramani K., Chen Y., Williams Ch.B., Wang Ch.C.L., Sinh Y.C., Zhang S., Zavatleri P.D., The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering, *Computer-Aided Design*, vol. 69, pp. 65-89, 2015.
5. Zhang B., Liao H., Coddet Ch., Microstructure and density behavior of CP TI parts elaborated by Self-developed vacuum selective laser melting system, *Applied Surface Science*, vol. 279, pp 310-316, 2013.
6. Ziębowicz A., Woźniak A., Ziębowicz B., The influence of technology on the physicochemical and electrochemical properties of the prosthetic materials, Springer, pp. 349-357, 2017.
7. Król M., Dobrzański L.A., Reimann Ł., Czaja I., Surface quality in selective laser melting of metal powders, *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 60, pp. 87-92, 2013.
8. Stwora A., Skrabalak G., Influence of selected parameters of Selective Laser Sintering process on properties of sintered materials, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 61, pp. 375-380, 2013.
9. Ziębowicz A., Woźniak A., Ziębowicz B., Adamiak M., Boryło P., Microstructure and properties of CoCr alloys used in prosthetics procedure, *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 89, pp.20-26, 2018.

10. Kajzer W., Kajzer A., Walke W., Marciniak J., Corrosion resistance of Cr-Ni-Mo steel in simulated body fluids, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 18, pp. 115-118, 2006.
11. <https://www.renishaw.com>
12. Cheraghali R., Mordadi Sh., Ghoranneviss M., Aberomand Azar P., Kohrrmi S.A., Etching of 31L stainless steel by different chemical etchant solution for the growth of carbo nanotubes by thermal chemical vapour deposition, *Asian Journal of Chemistry*, vol. 23, pp. 2833 – 2836, 2011.
13. Adriaan B., Spiergings M., Eggenberger R., Comparison of Density Measurement Techniques for Additive Manufactured Metallic Parts, *Rapid Prototyping Journal*, vol. 17, pp. 380-386.
14. Firlik S., Molenda J., Comparison of methods for the surface free energy determination of polymeric layers aligning liquid crystals (in polish), *Chemik*, vol. 64, pp. 238-245, 2007.
15. PN-EN ISO 10993-13:2010 Biological evaluation of medical devices – Part 15: Identification and quantification of degradation products from metals and alloys.
16. Zhang, B., Dembinski, L., Coddet, C., The study of the laser parameters and environment variables effect on mechanical properties of high compact parts elaborated by selective laser melting 316L powder, *Materials Science and Engineering*, vol. 584, pp. 21–31, 2016.
17. Guo P., Zou B., Huan Ch., Gao H., Study on microstructure, mechanical properties and machinability of efficiently additive manufactured AISI 316L stainless steel by high-power direct laser deposition, *Journal of Materials Processing technology*, vol. 240, pp. 12-22, 2017.
18. Zhang K., Wang S., Shang H., Characterization of stainless steel parts by laser metal deposition shaping, *Materials & Design*, vol. 55, pp. 104-119, 2014.

Badanie wpływu parametrów druku w procesie SLM na własności stali 316L

Słowa kluczowe: stal 316L, SLM, SEM/EDS, odporność na korozję wżerową

Streszczenie: Selektywne Topnienie Laserowe jest jedną z najpopularniejszych metod przetwarzania metalowych materiałów proszkowych. Proces nie wykazuje ograniczeń z punktu widzenia geometrii pozyskiwanych elementów. Jednak do ograniczeń procesowych można zaliczyć wpływ parametrów procesu na własności finalnych detali. Zły dobór zmiennych procesowych może powodować powstawanie defektów w postaci porowatości. W pracy poddano analizie wpływ zmiany wartości gęstości energii dostarczonej do powierzchni przetwarzanego proszku metalu na własności stali 316L. Przeprowadzono obserwacje makro- i mikroskopowe, mikroanalizę składu chemicznego SEM/EDS, analizę składu fazowe XRD, pomiary gęstości i chropowatości oraz przeprowadzono badania odporności na korozję wżerową. W oparciu o uzyskane wyniki można wnioskować, że próbki grupy 7 ($P = 150$ W, $SP = 500$ mm/s, $PD = 10$ μ m) charakteryzują się homogeniczną powierzchnią, pozbawioną wad powierzchniowych, najwyższą gęstością oraz niższymi wartościami chropowatości powierzchni. Dodatkowo próbki wykazują optymalną odporność korozyjną w grupie testowej.

The study of influence of the process parameters on the properties 316L stainless steel, manufactured by SLM process

Keywords: 316L stainless steel, SLM, SEM/EDS, pitting corrosion resistance

Abstract: Selective Laser Melting is one of the most popular method of Powder Bed Fusion technologies. The SLM process does not appear to exhibition limitations from design point of view. However, the properties of final elements depend on the technological process parameters. Incorrect selection of process variables can cause defects in the form of porosity. In this paper presents the analysis of the influence the energy density, supplied to the powder material on the properties of 316L stainless steel. This paper presents results of the macro- and microscope observation, microanalysis of the chemical composition SEM/EDS, phase composition analysis, the density and surface roughness measurements and pitting corrosion test. Based on the obtained results, it can be concluded that samples of group 7th ($P = 150$ W, $SP = 500$ mm / s, $PD = 10$ μ m) were characterized by a homogeneous surface, free from surface defects, highest density and lower surface roughness values. In addition, the samples show optimal corrosion resistance in the test group.

Dominika E. Zakrzewska¹, Alicja K. Krella², Grzegorz Gajowiec³

Erozja kawitacyjna austenitycznej stali nierdzewnej 1.4541

1. Wstęp

Erozja kawitacyjna jest jedną z częstszych przyczyn degradacji materiału w elementach maszyn przepływowych, rurociągach lub w elementach urządzeń przemysłu morskiego, np. śrub okrętowych [1]. Zjawisko kawitacji polega na powstaniu, wzroście oraz gwałtownym zaniku pęcherzyków kawitacyjnych wypełnionych gazem, parą wodną lub mieszaniną gazowo-parową w cieczy. Pęcherzyki kawitacyjne powstają z zarodków kawitacji, którymi są nierozpuszczone gazy. Pęcherzyki rosną w obszarze obniżonego ciśnienia poniżej wartości krytycznej, następnie przedostawszy się do obszaru o ciśnieniu większym niż ciśnienie wewnątrz pęcherzyka gwałtownie zmniejszają się (implodują). Obecność gazów wewnątrz pęcherzyków sprawia, że pęcherzyki nie zanikają całkowicie, ale posiadają zdolność do kilkukrotnego odtwarzania się [2]. Zjawisku implozji pęcherzyków kawitacyjnych towarzyszy powstanie fali uderzeniowej oraz mikrostrugi, które napotykając na barierę w postaci materiału powodują jego degradację.

Degradacja materiału w wyniku oddziaływania kawitacji odznacza się niszczeniem warstwy wierzchniej. Ze względu na fakt, iż niszczenie następuje w wyniku wielokrotnych obciążeń, niszczenie warstwy wierzchniej materiału pod wpływem zjawiska kawitacji zależy od wielu czynników. Najłatwiej podzielić je na dwie grupy: pierwsza to czynniki wynikające z własności strukturalnych (struktura, wielkości ziaren, rodzaju wytrąceń, zanieczyszczeń oraz faz, ich morfologii oraz tego w jaki sposób są rozmieszczone w materiale) i mechanicznych np. twardość materiału. Do drugiej grupy czynników mających wpływ na erozję kawitacyjną należą: rozkład obciążeń kawitacyjnych, towarzyszące reakcje chemiczne lub termiczne [3].

Mechanizm erozji pod względem właściwości mechanicznych zaprezentował Brennen [4]. Wykazano, że podczas uderzenia, gdy granica plastyczności materiałów jest lokalnie przekroczona, odkształcenia plastyczne zachodzą w pobliżu uderzenia. Po wielokrotnych uderzeniach, w pobliżu erodowanej

¹ dzakrzewska@imp.gda.pl, Zakład Kawitacji, Ośrodek Hydrodynamiki, Instytut Maszyn Przepływowych PAN, <https://www.imp.gda.pl/o1/z3/>

Katedra Inżynierii Materiałowej i Spajania, Wydział Mechaniczny, Politechnika Gdańska, <https://mech.pg.edu.pl/katedra-inzynierii-materialowej-i-spajania/strona-glowna>

² akr@imp.gda.pl, Zakład Kawitacji, Ośrodek Hydrodynamiki, Instytut Maszyn Przepływowych PAN, <https://www.imp.gda.pl/o1/z3/>

³ grzgajow@pg.edu.pl, Katedra Inżynierii Materiałowej i Spajania, Wydział Mechaniczny, Politechnika Gdańska, <http://mech.pg.edu.pl/>

powierzchni może tworzyć się plastycznie odkształcona warstwa powierzchniowa [5].

Najczęściej do oceny degradacji materiału w skutek zjawiska kawitacji w warunkach laboratoryjnych wykorzystuje się krzywe kawitacyjne opisujące zależność ubytku masy lub objętości materiału w czasie oraz szybkości erozji w czasie. Na tego typu krzywych wyróżnia się cztery okresy niszczenia materiału, które opisują zachodzące zmiany w materiale [6]. Pierwszy etapem niszczenia to okres inkubacji. W tym czasie materiał akumuluje energię, zaczynają powstawać odkształcenia plastyczne i mikropęknięcia (widoczne pod mikroskopem) oraz zmiany właściwości warstwy wierzchniej. Ubytek materiału w okresie inkubacji jest bardzo mały lub pomijalnie mały. Okres drugi – wzmożonego niszczenia wyróżnia się znacznym wzrostem szybkości ubywania materiału aż do osiągnięcia wartości maksymalnej oraz powstawaniem wżerów kawitacyjnych. Wzrasta również chropowatość powierzchni wraz ze zwiększającym się obszarem erozji kawitacyjnej. Zachodzące zmiany geometrii powierzchni przyczyniają się do rozpoczęcia kolejnego etapu, czyli okresu osłabionego niszczenia, w którym obserwuje się spadek szybkości ubytku materiału wraz ze wzrostem kraterów kawitacyjnych. Jako powód takiego przebiegu erozji podaje się osłabienie uderzeń kawitacyjnych w wyniku zwiększonej nierówności powierzchni materiału oraz wypełnianiu się wżerów kawitacyjnych cieczą (tłumiącą mikrouderzenia). Czwartym okresem jest okres ustalonego niszczenia, w którym szybkość erozji jest prawie stała, co wynika z faktu zmian geometrii powierzchni [7]. Długość każdego z okresów jest zależna od właściwości erodowanego materiału jak również od rodzaju kawitacji oraz jej intensywności, rodzaju cieczy i gazów w niej zawartych.

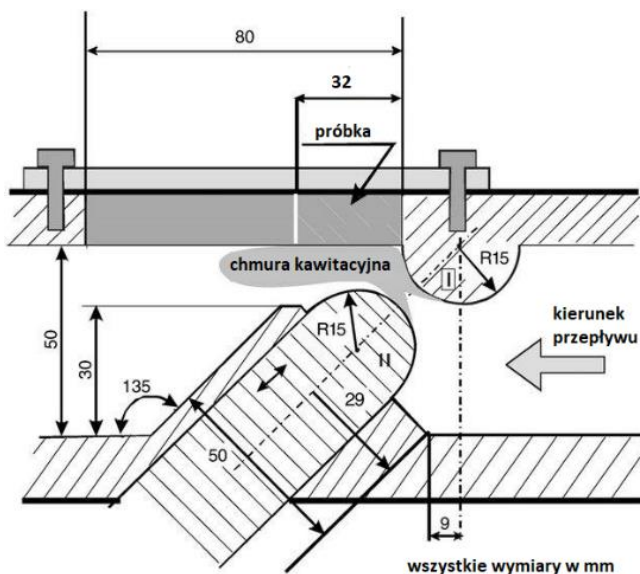
Celem prowadzonych badań była analiza procesu niszczenia spowodowana wzrostem intensywności kawitacji. W pracy zaprezentowano wyniki badań erozji kawitacyjnej przesyconej stali austenitycznej 1.4541 w tunelu kawitacyjnym ze szczelinowym wzbudnikiem kawitacji, przy ciśnieniach przed komorą roboczą $p_1 = 600, 700, 800$ i 900 kPa oraz ciśnieniem za komorą $p_2 = 125 - 132$ kPa.

2. Materiał i metody

Badania zostały przeprowadzone na stanowisku przepływowym (tunelu kawitacyjnym) wyposażonym w komorę ze szczelinowym wzbudnikiem kawitacji (długość szczeliny 5 mm). Komora badawcza (Rysunek 1), w której umieszczana jest próbka łączy się z zamkniętym obiegiem hydraulicznym z czterekomorowym zbiornikiem wodnym o objętości 8 m^3 . Obieg wody wymuszany jest za pomocą pompy wirowej napędzanej silnikiem CELMA S/Je 84b o mocy znamionowej 55 kW. Dodatkowo stanowisko wyposażone jest w przyrządy do pomiaru ciśnienia przed komorą badawczą (p_1) oraz ciśnienia za komorą badawczą (p_2) i temperatury. Przeprowadzone zostały 4 testy kawitacyjne przy następujących parametrach:

- Test 1 – $p_1 = 600$ kPa, $p_2 = 125$ kPa,
- Test 2 – $p_1 = 700$ kPa, $p_2 = 127$ kPa,

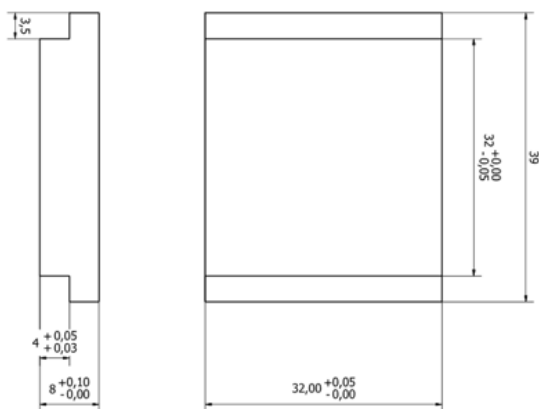
- Test 3 – $p_1 = 800$ kPa, $p_2 = 130$ kPa,
- Test 4 – $p_1 = 900$ kPa, $p_2 = 132$ kPa.



Rysunek 1. Schematyczny rysunek komory kawitacyjnej [8]

Jako ciecz roboczą zastosowano wodę wodociągową, której temperatura utrzymywana była w zakresie $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Całkowity czas każdego testu wynosił 600 min.

Próbki zostały wykonane z austenitycznej stali nierdzewnej 1.4541, o składzie chemicznym zaprezentowanym w Tabeli 1, dokładne wymiary próbki zamieszczono na Rysunku 2.



Rysunek 2. Próbka przeznaczona do badań ze stali 1.4541 wraz z dokładnymi wymiarami [Opracowanie własne]

Tabela 1. Skład chemiczny stali 1.4541

Zawartość pierwiastka, %							
C	Mn	Si	Ni	Ti	Cr	P	S
0,01	1,79	0,53	9,56	0,15	17,05	0,025	0,027

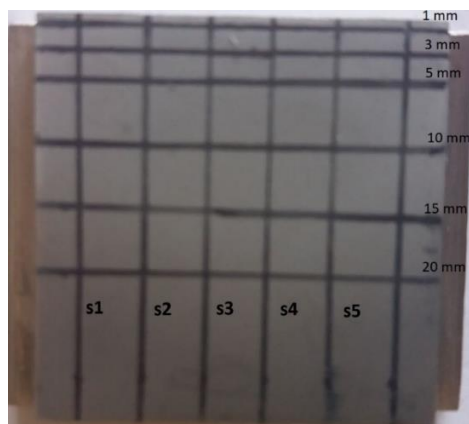
Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [9]]

Badane próbki stali poddano typowej obróbce cieplej polegającej na przesycaaniu w temperaturze 1050°C przez 60 min z chłodzeniem w wodzie. Przed przystąpieniem do testów próbkę wyszlifowano, a średnia początkowa chropowatość powierzchni wynosiła 0,25 μm . W Tabeli 2. zamieszczono właściwości mechaniczne zastosowanej stali 1.4541 w stanie przesyconym.

Tabela 2. Właściwości mechaniczne stali 1.4541 po przesycaaniu

Twardość [GPa]	Moduł Younga [GPa]	R _m [MPa]	R _{0,2} [MPa]	A [%]
1,7 (25 HRC)	Ok. 200	662	307	36

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [9]]



Rysunek 3. Obraz siatki narysowanej do pomiarów chropowatości [Opracowanie własne]

Przed testem oraz po każdej ekspozycji próbki były dokładnie umyte, osuszone oraz ważone na wadze analitycznej XA 160 (1 klasa dokładności, dokładność pomiaru wynosi 0,1 mg). Pomiary masy dokonywano kilkakrotnie w celu eliminacji błędu pomiarowego. Pomiary przeprowadzano po każdej ekspozycji, tj. po 10, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 480, 600 min (koniec testu). Po przeprowadzonym teście przeprowadzono pomiary chropowatości powierzchni przy użyciu chropowatościomierza Mitutoyo SJ-301. Pomiary chropowatości prowadzono wzdłuż linii siatki narysowanych na próbce. Wzór siatki oraz rozmieszczenie linii siatki w sposób zamieszczony na Rysunku 3 pozwolił na dokładniejsze odwzorowanie chropowatości powierzchni próbki zarówno w obszarze intensywnego oddziaływania kawitacji, jak i w obszarze słabego

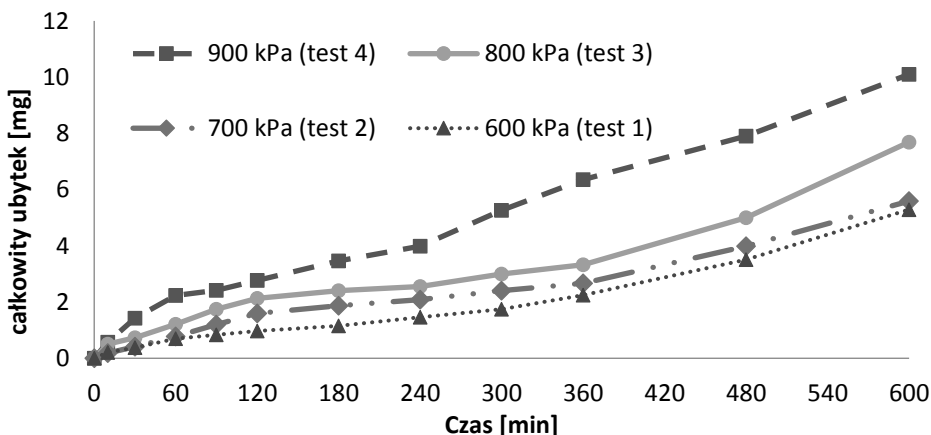
oddziaływania kavitacji. W celu ułatwienia opisu pomiarów siatkę opisano za pomocą odległości od czoła próbki (linie poziome – odległości podane w mm) oraz podzielono na strefy: s1, s2, s3, s4, s5 (linie pionowe). Pomiar chropowatości zaczynało na skrzyżowaniu linii pionowej z poziomą, zatem pierwszy pomiar zaczęto w miejscu odpowiadającym skrzyżowaniu linii pionowej podpisanej jako s1 oraz linii poziomej opisanej 1mm. Odległość między liniami pionowymi wynosiła 5 mm, a odcinek pomiaru wynosił 4 mm (1 mm marginesu na pomiar).

Po zakończeniu 600 minutowego testu dokonano obserwacji mikroskopowych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) JEOL JSM-7800 F.

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Pomiar ubytków masy

Uzyskane wyniki badań z przeprowadzonych testów zaprezentowano na Rysunku 4 oraz Rysunku 5, na których zamieszczono odpowiednio krzywe erozji oraz krzywe szybkości erozji dla wszystkich przeprowadzonych testów. Punkty uzyskanych ubytków są to średnie arytmetyczne z uzyskanych pomiarów masy.

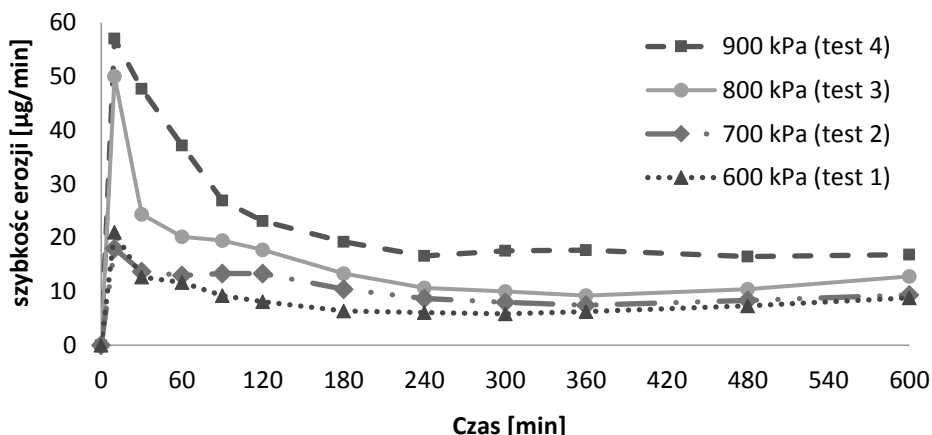


Rysunek 4. Porównanie całkowitych ubytków masy dla stali 1.4541 przy $p_1 = 600$ kPa, 700 kPa, 800 kPa oraz 900 kPa [Opracowanie własne]

Rysunek 4 pokazuje, że nie odnotowano okresu inkubacji stali austenitycznej 1.4541. Ubytek masy miał miejsce już po 10 minutach testu, nawet w przypadku najniższego ciśnienia $p_1 = 600$ kPa (test 1). Brak okresu inkubacji dla tej stali został również opisany w pracy [9], nie mniej jednak są też prace [10-12], w których badano stale austenityczne o podobnym składzie chemicznym lub tej samej mikrostrukturze oraz zaobserwowano występowanie okresu inkubacji podczas badań kavitacyjnych. Zatem, uzyskane wyniki świadczą mogą o dużej intensywności kavitacji na stanowisku badawczym.

Wzrost ciśnienia przed komorą z 800 kPa do 900 kPa spowodował silny wzrost ubytków masy (test 4). Efekt ten bardzo dobrze został pokazany na krzywych

szybkości erozji zaprezentowanych na Rysunku 5. Największa szybkość erozji została uzyskana na początku testów, po czym szybkość erozji malała do uzyskania wartości ustalonej zależnej od ciśnienia p_1 . Największy spadek szybkości erozji zachodzi między 10 min a 30 min testu. Dodatkowo spadek szybkości erozji w teście 4 jest najniższy w porównaniu do pozostałych. Widoczny spadek szybkości erozji jest prawdopodobnie związane z przemianą fazową austenit (γ) - martenzyt (α') [13], która pochłania energię uderzających mikro-strug cieczy i zapobiega w ten sposób inicjacji i rozwojowi pęknięć.



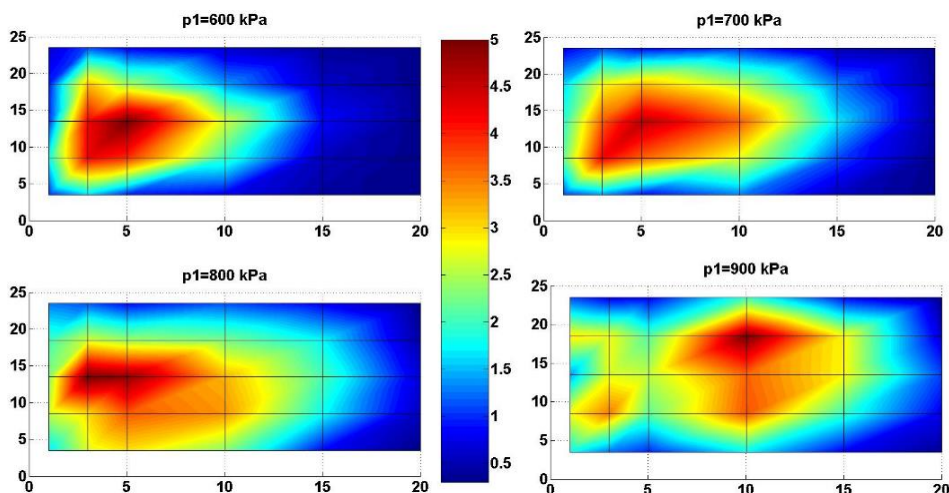
Rysunek 5. Porównanie szybkości erozji dla stali 1.4541 przy $p_1 = 600, 700, 800$ oraz 900 kPa
[Opracowanie własne]

Ponadto, końcowa wartość szybkości erozji uzyskana w teście 4 ($16,83 \mu\text{g/min}$) jest znacznie wyższa niż szybkości erozji uzyskane w pozostałych testach: $12,82 \mu\text{g/min}$ przy $p_1=800$ kPa, $9,32 \mu\text{g/min}$ przy $p_1=700$ kPa, $8,82 \mu\text{g/min}$ przy $p_1=600$ kPa. Zatem, szybkość erozji uzyskana w teście 4 jest prawie dwukrotnie wyższa niż szybkość erozji uzyskana w teście 1.

3.2. Pomiar chropowatości powierzchni

W celu lepszego zobrazowania obszaru erozji, wykorzystując dane z pomiarów parametru R_a chropowatości w programie Matlab wykonano wykresy powierzchniowe (Rysunek 6). Zgodnie z oczekiwaniami, na podstawie danych o końcowych ubytkach masy, najniższa wartość parametru R_a w obszarze intensywnego obszaru erozji została uzyskana w teście przy $p_1=600$ kPa. Niemniej jednak, wartość parametru R_a wzrosła tylko dla ciśnienia $p_1=700$ kPa, a w pozostałych testach parametr R_a malał. Przyczyną malejącej chropowatości pomimo wzrostu ciśnienia ($p_1=800$ oraz 900 kPa) może być intensywny rozwój erozji oraz niszczenia w wyniku wyższej prędkości przepływu wody [14]. Dodatkowo, zaobserwowano powiększanie się obszaru erozji wraz ze wzrostem ciśnienia wlotowego. Parametr chropowatości R_a na linii 15 i 20 mm od czoła badanych próbek wzrósł z $R_a = 0,30 \mu\text{m}$ (test 1) do $R_a = 0,86 \mu\text{m}$ (test 4). Ponadto,

obszar intensywnej erozji przesunął się z odległości 5 mm od czoła próbki ($p_1=600-800$ kPa) do odległości 10 mm od czoła próbki ($p_1=900$ kPa). Zważywszy na uzyskane wszystkie pomiary chropowatości można stwierdzić, że cała powierzchnia badanych próbek uległa erozji.



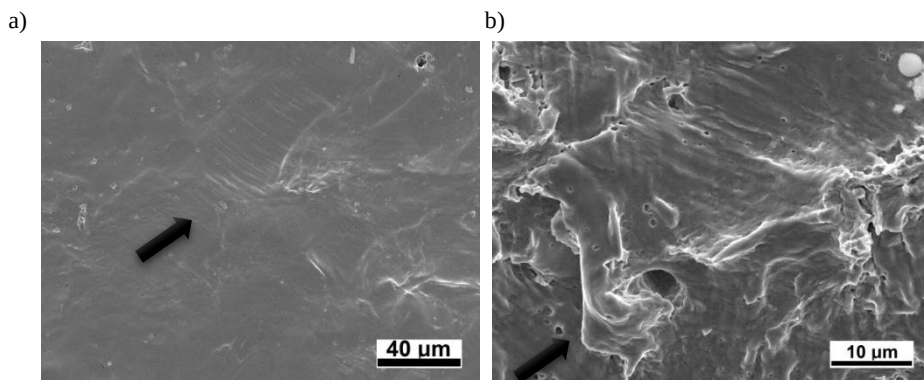
Rysunek 6. Profile parametru Ra chropowatości powierzchni dla badanych próbek
[Opracowanie własne]

3.3. Obserwacje mikroskopowe

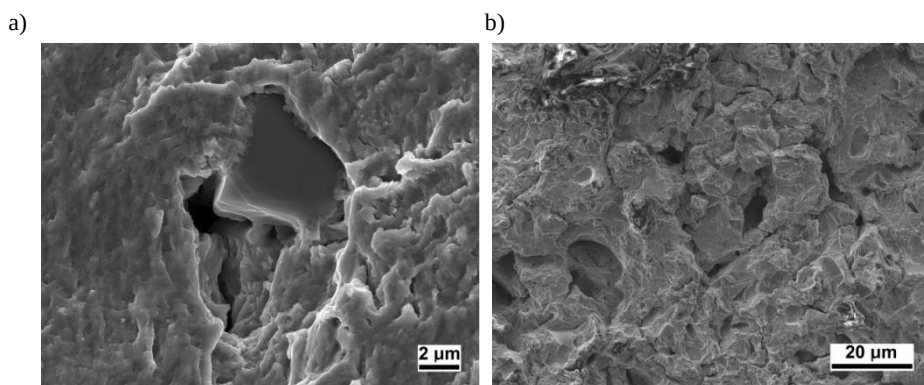
Dla badanych próbek przeprowadzono obserwację powstałych uszkodzeń na powierzchni stali 1.4541. Na Rysunku 7 zaprezentowano obserwacje przeprowadzone dla próbek badanych przy $p_1=600$ kPa (Rysunek 7a) oraz $p_1=700$ kPa (Rysunek 7b) w obszarach słabej erozji. Natomiast na Rysunku 8 zamieszczono obserwacje dla próbek przy $p_1=800$ kPa (Rysunek 8a) oraz $p_1=900$ kPa (Rysunek 8b) w obszarach intensywnej erozji.

Dla próbki badanej przy najniższym ciśnieniu $p_1=600$ kPa, na powierzchni zaobserwowano liczne pasma poślizgu (zaznaczone strzałką), które rozwinęły się w jednym kierunku na powierzchni próbki. Pomimo niewielkiego powiększenia zaobserwowano również nierówności powierzchni oraz wgłębienia wynikające z oddziaływań mikrostrug. Z kolei na próbce badanej przy nieco wyższym ciśnieniu ($p_1=700$ kPa) zaobserwowano prążki zmęczeniowe (oznaczone strzałką), wgłębienia w powierzchni materiału w postaci szczelin oraz liczne mikropęknięcia. Zwiększenie ciśnienia wlotowego o 100 kPa ($p_1=800$ kPa) spowodowało odsłonięcie prawdopodobnie wtrąceń azotku tytanu. Próbka badana przy najwyższym ciśnieniu wlotowym (przy najwyższej prędkości przepływu cieczy) odznaczała się najbardziej zerodowaną powierzchnią. Zaobserwowane wgłębienia i szczeliny powstałe po oddziaływaniu mikrostrug są znacznie większe oraz głębsze od pozostałych. Zauważalne są również liczne mikropęknięcia, puste przestrzenie powstałe w wyniku wyrwania cząstek materiału oraz wgłębienia, które potwierdzają ciągły charakter rozwoju pęknięć [15]. Dodatkowo, puste

przestrzenie powstałe pod powierzchnią materiału są wynikiem oddziaływania dużych naprężeń ścinających spowodowanych uderzeniami (w wyniku implozji pęcherzyków kawitacyjnych) o dużej szybkości [16]. Powyższe obserwacje potwierdzają zmęczeniowy charakter degradacji materiału w wyniku oddziaływania kawitacji. Obserwowane zniszczenia są typowe dla tego typu stali [17-20].



Rysunek 7. Zdjęcia powierzchni z mikroskopu SEM po testach kawitacyjnych stali 1.4541 przy ciśnieniu: a) $p_1 = 600$ kPa oraz b) $p_1 = 700$ kPa [Opracowanie własne]



Rysunek 8. Zdjęcia powierzchni z mikroskopu SEM po testach kawitacyjnych stali 1.4541 przy ciśnieniu: a) $p_1 = 800$ kPa oraz b) $p_1 = 900$ kPa [Opracowanie własne]

Przeprowadzone badania potwierdzają wpływ prędkości przepływu cieczy (wynikający ze wzrostu ciśnienia p_1 przed komorą kawitacyjną) na wielkość uszkodzeń materiału oraz powstałe ubytki masy, co zostało opisane również w pracach [21-22]. Ze wzrostem prędkości przepływu zwiększa się intensywność kawitacji oraz intensywność obciążeń oddziaływujących na materiał, tj. liczby impulsów kawitacyjnych oraz ich amplitudy [10]. Zważywszy na prace [1, 21, 23-26] uzasadnione są próby znalezienia korelacji między erozją kawitacyjną materiałów, tj. całkowitym ubytkiem masy, szybkości erozji, własnościami mechanicznymi materiałów oraz zmianą chropowatości powierzchni a intensywnością kawitacji.

4. Wnioski

Zaprezentowane badania oraz analiza uzyskanych wyników, pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- wraz ze wzrostem ciśnienia przed komorą kawitacyjną (p_1) wzrasta wielkość ubytków masy oraz szybkość erozji stali 1.4541,
- szybkość erozji stali 1.4541 uzyskuje największe wartości w pierwszych minutach testu i maleje do wartości granicznej dla danej intensywności kawitacji,
- maksymalna wartość parametru Ra chropowatości powierzchni wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia z $p_1 = 600$ kPa do $p_1 = 700$ kPa, natomiast przy $p_1 = 800$ i 900 kPa maleje, czego przyczyną jest nakładanie się zniszczeń powierzchni,
- analiza powierzchni pod mikroskopem SEM wykazała wzrost intensywności zniszczeń oraz obszaru erozji wraz ze wzrostem prędkości przepływu, a zniszczenia miały charakter zniszczeń zmęczeniowych charakterystycznych dla stali 1.4541.

Literatura

1. Kaufhold C., Pohl F., Theisen W.: Correlation between cavitation erosion resistance and cyclic mechanical properties of different metallic materials, IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series, 2017.
2. Singh R., Tiwari S. K., Mishra S. K.: Cavitation erosion in hydraulic turbine components and mitigation by coatings: current status and future needs, Journal of Materials Engineering and Performance 21 (2012) 1539-1551.
3. Zasada D., Bojar Z., Jasionowski R.: Badanie mechanizmu inicjowania procesu erozji kawitacyjnej stopu odlewniczego na bazie fazy międzymetalicznej Ni3Al, Biuletyn WAT, 2006.
4. Brennen C. E.: Cavitation and Bubble Dynamics, Oxford University Press, 1995.
5. Chauhan A. K., Goel D. B., Prakash S.: Erosion behaviour of hydroturbine steel, Bulletin of Materials Science 31 (2008) 115-120.
6. Krella A. K., Zakrzewska D. E.: Cavitation erosion – phenomenon and test rigs, Advances in Materials Science 18 (2018) 15-26.
7. Norma ASTM G 32-09, Standard test method for cavitation erosion using vibratory apparatus.
8. Krella A. K., Czyzniewski A.: Influence of the substrate hardness on the cavitation erosion resistance of TiN coating, Wear 263 (2007) 395-401.
9. Krella A. K., Krupa A.: Effect of cavitation intensity on degradation of X6CrNiTi18-10 stainless steel, Wear 408-409 (2018) 180-189.
10. Dos Santos J. F., Garzon C. M., Tschiptschin A. P.: Improvement of the cavitation erosion resistance of an AISI 304L austenitic stainless steel by high temperature gas nitriding, Materials Science and Engineering 382 (2004) 378-386.
11. Mesa D. H., Pinedo C. E., Tschiptschin A. P.: Improvement of the cavitation erosion resistance of UNS S31803 stainless steel by duplex treatment, Surface & Coating Technology 205 (2010) 1552-1556.

12. Kaufhold C., Pohl F., Theisen W.: Correlation between cavitation erosion resistance and cyclic mechanical properties of different metallic materials, *Journal of Physics: Conference Series* 843 (2017) 012-037.
13. Park M. C., Shin G. S., Yun J. Y., Heo J. H., Kim D. I., Kim S. J.: Damage mechanism of cavitation erosion in austenite-martensite phase transformable Fe–Cr–C–Mn/Ni alloys, *Wear* 310 (2014) 27–32.
14. Patela-Fortes R., Challier G., Reboud J. L., Archer A., Energy balance in cavitation erosion from bubble collapse to indentation of material Surface, *Journal of Fluids Engineering* 135 (2013) 1-11.
15. Liu W., Zheng Y. G., Liu C. S., Yao Z. M., Ke W.: Cavitation erosion behavior of Cr–Mn–N stainless steels in comparison with 0Cr13Ni5Mo stainless steel, *Wear* 254 (2003) 713–722.
16. Zhang Z., Clifton R. J.: Shear band propagation from a crack tip, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 51 (2003) 1903-1922.
17. Bathias C., Pelloux R. M.: Fatigue crack propagation in martensitic and austenitic steels, *Metallurgical Transactions* 4 (1973) 1265-1273.
18. Ahmed S. M., Hokkirigawa K., Oba R.: Fatigue failure of SUS 304 caused by vibratory cavitation erosion, *Wear* 177 (1994) 129-137.
19. Santa J. F., Blanco J. A., Giraldo J. E., Toro A.: Cavitation erosion of martensitic and austenitic stainless steel welded coatings, *Wear* 271 (2011) 1445-1453.
20. Niederhofer P., Huth S.: Cavitation erosion resistance of high interstitial CrMnCN austenitic stainless steels, *Wear* 301 (2013) 457-466.
21. Hammit F. G., De M. K.: Cavitation damage prediction, *Wear* 52 (1979) 243-262.
22. Knapp R. T., Calif P.: Recent Investigations of the Mechanics of Cavitation and Cavitation Damage, *Transactions of the ASME* 77 (1955) 1045-1054.
23. Karimi A., Martin J. L.: Cavitation erosion of materials, *International Metals Reviews* 31 (1986) 1-26.
24. Garcia R., Hammit F. G.: Cavitation Damage and Correlations With Material and Fluid Properties, *Journal of Basic Engineering* 89 (1967) 753-763.
25. Richman R. H., McNaughton W. P.: Correlation of cavitation erosion behavior with mechanical properties of metals, *Wear* 140 (1990) 63-82.
26. Hattori S., Ishikura R.: Revision of cavitation erosion database and analysis of stainless steel data, *Wear* 268 (2010) 109-116.

Erozja kawitacyjna austenitycznej stali nierdzewnej 1.4541

Słowa kluczowe: kawitacja, erozja kawitacyjna, stal 1.4541

Streszczenie

Proces erozji kawitacyjnej powoduje niszczenie materiału, na który składają się: odkształcenie plastyczne, ubytki masy, zmiany fazowe, fragmentacja ziaren, zmiany mikrogeometrii i makrogeometrii powierzchni. Różnorodność czynników mająca wpływ na proces niszczenia materiału sprawia, iż trudno jest przewidzieć postęp procesu niszczenia ciała stałego wskutek kawitacji. Z tego względu badania doświadczalne cały czas są niezbędne. Wiele badań nad różnymi materiałami wykazały, że odporność kawitacyjna zależy nie tylko od jednej własności materiału, ale również od intensywności zjawiska kawitacji. W pracy przedstawiono wyniki badań erozji kawitacyjnej austenitycznej stali nierdzewnej 1.4541. Przeprowadzone badania wykazały wpływ prędkości przepływu cieczy (ciśnienia wlotowego) na wielkość ubytków masy, szybkość erozji oraz obszar degradacji powierzchni. Ponadto, zaobserwowany charakter zniszczeń okazał się typowy dla badanego gatunku stali.

Cavitation erosion of austenitic stainless steel 1.4541

Keywords: cavitation, cavitation erosion, steel 1.4541

Abstract

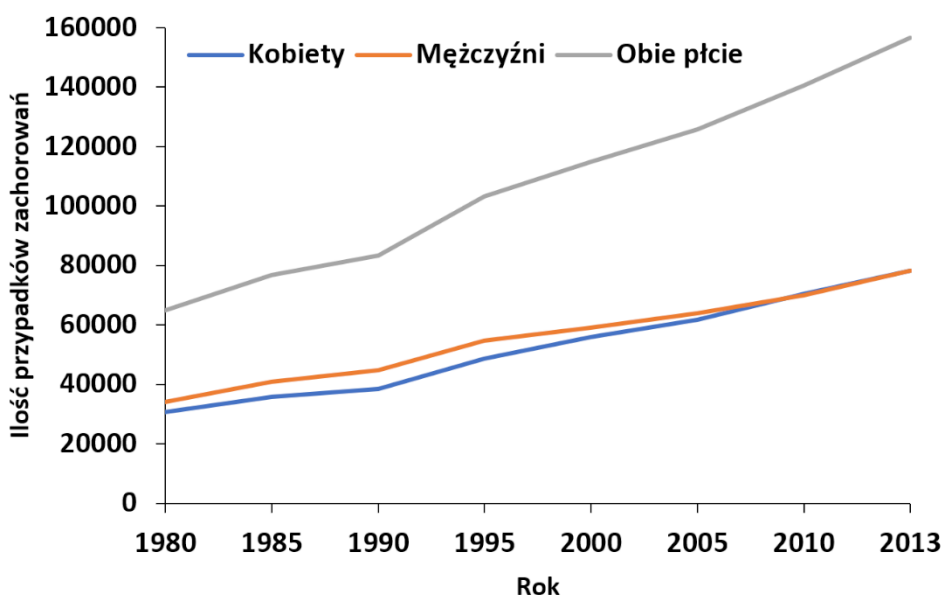
The process of cavitation erosion causes damage of material, which consists of: plastic deformation, mass losses, phase changes, grain fragmentation, changes in micro- and macro-geometry of the surface. The variety of factors have an effect on the process of material destruction makes it difficult to predict the progress of material destruction due to cavitation. Therefore, experimental studies are still necessary. Many studies on various materials have shown that cavitation resistance depends not only on one material properties, but also on intensity of cavitation. The work discusses the cavitation erosion of austenitic stainless steel 1.4541. The tests showed the influence of liquid flow velocity (inlet pressure) on the size of mass losses, the erosion rate and the surface degradation area. In addition, the observed character of the damage proved to be typical for the tested steel grade.

Mariusz Zalewski¹

Inteligentni pomocnicy – środki kontrastowe w magnetycznym rezonansie jądrowym

1. Wstęp

Choroby cywilizacyjne są obecnie jednym z największych problemów, jakie dotyczą ludzi na całym świecie. Jak podaje Światowa Organizacja Zdrowia, tylko w 2018 roku nowotwory odpowiedzialne były za prawie 10 milionów zgonów [1]. W Polsce główną przyczyną śmierci są choroby układu krążenia, jednak drugą co do ilości przyczyną śmierci u Polaków okazują się właśnie choroby nowotworowe oraz ich powikłania. W samym 2016 roku odpowiadały one za ponad 27% wszystkich zgonów wśród Polaków [2].



Rysunek 1. Zachorowalność na nowotwory w Polsce między 1980 a 2013 rokiem
[Opracowanie własne na podstawie [3]]

Z każdym rokiem obserwuje się znaczący spadek liczby zgonów z powodu chorób serca i naczyń krwionośnych. Sytuacja ta wynika ze znacznego rozwoju diagnostyki kardiologicznej łatwiejszego dostępu do specjalistycznego sprzętu, a także przeprowadzania rutynowych zabiegów, takich jak koronarografia, które

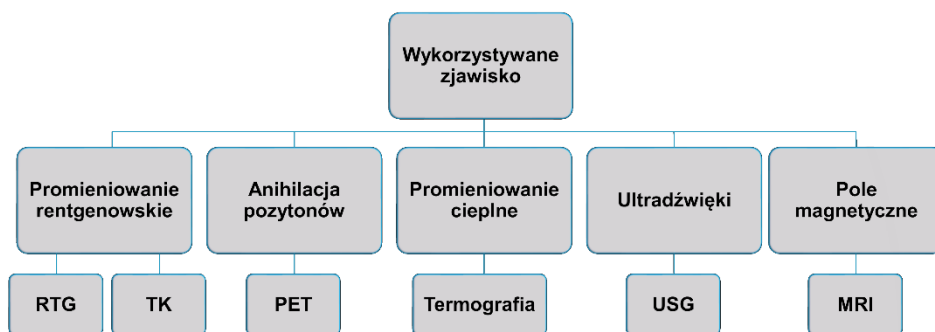
¹ Mariusz.Zalewski@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://polsl.pl/>

niegdyś były rzadkością. Wzrasta również świadomość pacjentów oraz lekarzy, a więc stosuje się częściej postępowania prewencyjne w grupach podwyższonego ryzyka. Niestety, mimo faktu, iż co roku spada ilość zgonów w innych kategoriach, to z roku na rok przybywa osób chorujących na nowotwory. Jak pokazuje rysunek 1, w przedziale od 1980 do 2013 roku nastąpił dwukrotny wzrost zapadalności na choroby nowotworowe. I nie ma tutaj znaczenia płeć - niezależnie czy chorym jest kobieta czy mężczyzna - liczba osób z taką diagnozą jest porównywalna w przypadku obu płci.

W przypadku wszelkich chorób zagrażających życiu bardzo ważnym aspektem jest szybka ich diagnoza i zakwalifikowanie do danej grupy schorzeń. Odpowiednio wczesne wykrycie, diagnoza oraz podjęcie działań przeciwdziałających pozwala w wielu przypadkach nawet na całkowite wyeliminowanie schorzenia [4]. Pozwala to na zapobieganie wszelkim chorobom następczym, które w niektórych przypadkach są bardziej szkodliwe dla organizmu niż zdiagnozowana zmiana patologiczna. Niestety jednak w większości przypadków diagnoza i rozpoznanie zmian nowotworowych następuje zbyt późno, a szanse pacjenta na wyzdrowienie, z każdym dniem drastycznie maleją.

2. Obrazowanie medyczne

Szansą na szybką diagnozę i zwiększenie możliwości całkowitego wyleczenia, są ciągle udoskonalane i rozwijane metody obrazowania medycznego. Diagnostyka obrazowa jest to z definicji metoda tworzenia obrazu zmian fizjologicznych oraz patologicznych przy pomocy oddziaływań fizycznych. Używa się jej do wizualizacji, analizy ilościowej, lokalizowania oraz badań przesiewowych. Zjawiska wykorzystywane przy obrazowaniu medycznym przedstawiono na rysunku 2. Jednak najczęściej w celu diagnozy zmian patologicznych w organizmie używa się promieniowania rentgenowskiego, pola magnetycznego, anihilacji pozytonów oraz różnych technik hybrydowych (łączenie dwóch lub większej ilości zjawisk) [5].



Rysunek 2. Podział metod obrazowania medycznego ze względu na wykorzystywane zjawisko [Opracowanie własne]

2.1. Promieniowanie rentgenowskie

Historycznie pierwszym sposobem obrazowania medycznego było użycie promieniowania rentgenowskiego, którego nazwa pochodzi od nazwiska Wilhelma Röntgena. W 1901 roku otrzymał on za swoje odkrycie Nagrodę Nobla – pierwszą w dziedzinie fizyki. Promieniowanie rentgenowskie (inaczej promieniowanie X, promieniowanie RTG) to rodzaj promieniowania elektromagnetycznego, które można wygenerować podczas wyhamowywania elektronów. Długość fali, przy jakiej mówimy o promieniowaniu X mieści się pomiędzy ok. 10 pm do 10 nm. Głównym jego zastosowaniem jest diagnostyka złamań kości oraz chorób płuc. Promieniowania rentgenowskiego używa się także w przypadku tomografii komputerowej.

Ze względu na fakt, że jest to promieniowanie jonizujące, nie jest ono obojętne dla ludzkiego organizmu. Warto nadmienić tutaj, że czas jaki był potrzebny do wykonania pierwszych zdjęć to prawie jedna godzina, gdzie aktualnie czas liczony jest w ułamkach sekund. Z tego względu badanie to jest o wiele bezpieczniejsze niż w momencie wynalezienia, jednakże ze względu na potencjalną szkodliwość obrazowania RTG lekarze stosują zasadę ALARA (As Low As Reasonably Achievable – tak mało, jak to jest rozsądnie możliwe do osiągnięcia) [6], aby ograniczyć ekspozycję organizmu na promieniowanie X.

2.2. Anihilacja pozytonów

Metoda PET jest stosunkowo młodą techniką obrazowania medycznego. Rejestracji podlega tutaj promieniowanie uzyskane poprzez anihilację pozytonów [7]. Podstawową różnicą między PET a RTG jest zastosowanie w przypadku PET wewnętrznego źródła promieniowania, pochodzącego od podanych pacjentowi substancji promieniotwórczych. Ze względu na fakt, że konkretnym zmianom chorobowym towarzyszą zmiany w metabolizmie poszczególnych związków (np. cukry), wprowadza się je do organizmu pacjenta w postaci znakowanej izotopami. Powszechnie stosuje się w tym celu deoksyglukozę w połączeniu z izotopami ^{18}F , których czas połowicznego rozpadu to jedynie około 110 minut.

Praktycznie wszystkie z dostępnych aparatów PET działają jako urządzenia hybrydowe, w połączeniu z CT (tomografem komputerowym) lub MRI (rezonansem magnetycznym). Metoda ta jest najczęściej używana w celu zbadania mózgu, serca, stanów zapalnych oraz nowotworów. Nie stwierdzono do tej pory inwazyjności takiej metody, jednakże ze względu na wykorzystanie promieniowania jonizującego należy podjąć pewne działania prewencyjne – nie należy stosować tej metody u kobiet w ciąży oraz karmiących [8].

2.3. Pole magnetyczne

Ostatnią i zarazem najmłodszą metodą, jaka jest używana w celu diagnozy zmian patologicznych w organizmie jest użycie pola magnetycznego. Wykorzystuje się je w badaniach magnetycznym rezonansem jądrowym. Nadal, porównując ją do CT, jest to stosunkowo droga metoda, jednakże zastosowanie

tutaj bezpieczniejszego dla zdrowia pola magnetycznego stawia tę metodę w o wiele lepszym świetle, a jej potencjał jest dzięki temu znacznie podwyższony.

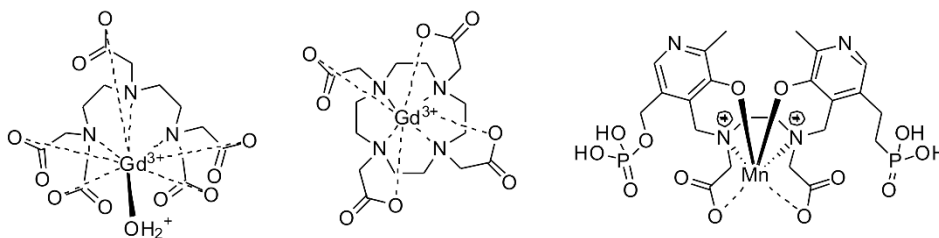
3. Obrazowanie magnetycznym rezonansem jądrowym

W 1970 roku Lauterbur odkrył, że atomy wodoru mają zdolność do uporządkowania i precesji pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego [9]. Wzbudzenie jąder wodoru pod wpływem impulsów o częstotliwości radiowej zniekształca ich stan magnetyczny, wpływając na ich relaksację. W zależności od natury relaksacji danego jądra możemy wyróżnić dwie główne metody: T_1 -zależną (spin-sieć, inaczej podłużną) i T_2 -zależną (spin-spin, inaczej poprzeczną). W przypadku badania zależnego od T_1 , możliwe jest uzyskanie obrazu, na którym wszystkie sygnały o krótkim czasie relaksacji będą widoczne jako jasne pola, podczas gdy protony o dłuższych czasach relaksacji będą odpowiadały ciemniejszym miejscom na obrazie. W przypadku obrazowania zależnego od T_2 wszystkie sygnały o krótkim czasie relaksacji są znacznie ciemniejsze niż sygnały dla tkanek o dłuższym czasie relaksacji. Różnica w sposobie, w jaki proton powraca do stanu podstawowego, w zależności od tkanki, w której się znajduje, jest rejestrowana przez detektor, a następnie przetwarzana na obraz. Z biegiem lat, dzięki możliwości rejestracji relaksacji protonów w poszczególnych tkankach miękkich, możliwe było zastosowanie metody ^1H NMR do badania i wykrywania zmian patologicznych w organizmie [10].

Do tej pory obrazowanie metodą rezonansu magnetycznego opierało się na właściwościach magnetycznych jąder wodoru (^1H MRI), które powszechnie występują w każdej tkance organizmów żywych. Metoda ta polega na obserwowaniu różnicy czasu relaksacji między protonami znajdującymi w różnych tkankach. W przypadku, gdy w tej samej tkance występują różne czasy relaksacji protonów, można założyć obecność zmian nowotworowych. Jednak ze względu na stosunkowo niewielkie różnice między czasem relaksacji w komórkach zdrowych i nowotworowych, a nawet w sygnałach z protonów znajdujących się w różnych narządach, należy znaleźć bardziej niezawodny sposób na szybkie i wczesne wykrycie zmian patologicznych oraz odróżnienie ich od zdrowej tkanki.

3.1. Środki kontrastowe w obrazowaniu MRI

Największym problemem z jakim borykają się obecnie lekarze jest stosunkowo niska rozdzielczość otrzymywanych obrazów MR, dlatego często konieczne jest stosowanie środków kontrastujących. Związki te mają na celu zwiększenie możliwości rozróżnienia zmian patologicznych od zdrowej tkanki poprzez zmianę relaksacji protonów znajdujących się w ich pobliżu [11]. Powszechnie stosowane środki kontrastowe oparte są na kompleksach jonów paramagnetycznych (rysunek 3).



Rysunek 3. Przykłady komercyjnych środków kontrastowych: od lewej – Magnewist®, Gadovist® i Teslascan® [Opacowanie własne]

Najczęściej używanymi jonami paramagnetycznymi są gadolin, mangan oraz żelazo – to ostatnie w postaci tlenków. Podane w ten sposób substancje indukują efekt PRE (paramagnetyczne wzmocnienie relaksacji). Zjawisko to polega na znacznym zwiększeniu relaksacji jąder atomów w pobliżu kompleksu. Dzięki zastosowaniu kompleksów zawierających jony paramagnetyczne, uzyskiwane obrazy są czytelniejsze, można dzięki temu w łatwiejszy sposób odróżnić nowotwór od tkanki zdrowej oraz obrazy można uzyskać szybciej. Dzieje się tak dzięki znacznemu skróceniu czasu relaksacji T_1 i otrzymaniu znacznie jaśniejszych miejsc na obrazie MRI (kontrast dodatni lub hiperintensywny) [12]. Superparamagnetyczne nanocząstki, np. tlenek żelaza zwiększają relaksację poprzeczną, co oznacza, że zmiany nowotworowe są znacznie ciemniejsze niż tło (kontrast ujemny lub hipointensywny) [13].

Pomimo znacznej poprawy czytelności wykonywanych obrazów, metoda, w której są stosowane kompleksy ^1H MRI, ma pewne wady. Mimo skrócenia czasu wykonania jednego zdjęcia czas przeprowadzenia całego badania jest znacznie wydłużony. Dzieje się tak, że względu na konieczność porównania dwóch obrazów ze sobą - przed i po wprowadzeniu do organizmu środka kontrastowego. Ponadto zastosowanie środka kontrastowego nie eliminuje całkowicie problemu sygnałów pochodzących z tła. Kontrasty takie nie są selektywne i często wpływają także na inne jądra wodoru, które obecne są w sąsiednich tkankach bądź też znajdujących się w pobliżu skrzepów krwi [14].

Sam środek kontrastowy jest również poważnym problemem. Użycie jonów gadolinu wyklucza możliwość podania takiego środka osobom, które mają niewydolność nerek. Ze względu na brak możliwości całkowitego usunięcia z organizmu całego kontrastu i zdolność do gromadzenia gadolinu w organizmie, istnieje ryzyko nefrogennego zwłóknienia układowego – choroby związanej z zastosowaniem pierwszego środka kontrastowego zawierającego jony gadolinu [15].

3.2. Środki kontrastowe ^{19}F w obrazowaniu MRI

Obecnie jednym z rozważanych kierunków rozwoju środków kontrastowych jest zastąpienie jąder ^1H innymi, które cechują się podobnymi właściwościami. W chemii organicznej magnetyczny rezonans jądrowy (NMR) jest często używany do potwierdzenia struktury badanych cząsteczek. Najczęściej

stosowanymi izotopami pierwiastków (z wyjątkiem ^1H) są ^{13}C , ^{19}F , ^{23}Na , ^{31}P . Spośród wymienionych jąder, najbardziej obiecujące wydają się jądra ^{19}F . Tylko niewielka ilość fluoru znajduje się w ludzkim ciele – głównie w kościach, w postaci związanej. W takim przypadku sygnał jest poniżej granicy wykrywalności MRI i nie jest odbierany przez detektor. Występuje naturalnie praktycznie w 100% jako izotop ^{19}F oraz posiada spin $\frac{1}{2}$. Częstotliwość absorpcji w polu magnetycznym jest podobna do tej, którą posiada wodór (40,08 MHz/T ^{19}F vs 42,58 MHz/T ^1H). Problemem jest tutaj czułość. W przypadku jąder fluoru czułość względem wodoru wynosi 83%. Z tego powodu wykonanie obrazowania zajmuje więcej czasu niż wykonanie takiego samego obrazu przy pomocy techniki ^1H . Rozwiązaniem dla tych problemów może być użycie odpowiedniego środka kontrastowego, którego już niewielka ilość jest w stanie znacznie podnieść czytelność wykonywanego obrazu.

3.2.1. Perfluorowane węglowodory jako środki kontrastowe ^{19}F MRI

Najprostszymi środkami kontrastowymi są perfluorowęglowodory (PFC). Na początku perfluorowane węglowodory, ze względu na dużą możliwość absorpcji tlenu i łatwą wymianę z pęcherzykami płucnymi podczas wprowadzania do płuc, badano jako nośnik tlenu do sztucznego oddychania [16]. Jednak ze względu na dużą liczbę atomów fluoru w cząsteczkach PFC sprawdzono również możliwość ich zastosowania w badaniach MRI. Przykładami takich związków są heksafluorobenzen, perfluorodekalina, perfluorononan i perfluoro-15-korona-5-eter [17,18]. Już w latach 90 przeprowadzano eksperymenty w celu wskazania właściwości i możliwości aplikacji PFC w badaniu ^{19}F MRI. Niestety dużym problem w przypadku najprostszych PFC okazały się znaczne ilości pików na widmie pochodzących od jąder fluoru. W przypadku perfluorononanu zarejestrowano aż 5 różnych pików (CF_3 -7,2 ppm, $\alpha\text{-CF}_2$ -47,2 ppm, $\beta\text{-CF}_2$ - 51,8 ppm, $\gamma\text{-CF}_2$ -48 ppm, $\delta\text{-CF}_2$ - 47 ppm). Ze względu na chęć uzyskania sygnału o wysokiej intensywności dąży się do wytworzenia cząsteczek, które mogą generować jeden, intensywniejszy sygnał. W momencie rozbicia jednego intensywnego sygnału na 5 mniejszych (tak jak dzieje się to w przypadku perfluorononanu), istnieje problem, braku możliwości uzyskania dobrego stosunku intensywności sygnałów kontrastu do sygnałów tła [19]. Alternatywą dla prostych PFC okazały się etery koronowe, w przypadku których, dzięki ich strukturze, otrzymywano jeden, bardziej intensywny sygnał.

Niska rozpuszczalność związków perfluorowanych w wodzie okazała się poważnym problemem. Ze względu na chęć wprowadzenia tych związków do żywego organizmu, konieczne jest przewidzenie metod, za pomocą których ciało będzie w stanie usunąć środki kontrastowe z jego wnętrza. Najłatwiejszym sposobem dla ciała jest wydalanie tych substancji z moczem. Pomysł wyeliminowania takiego problemu polegał na stworzeniu nanoemulsji olej w wodzie. Środek kontrastowy w postaci emulsji był już wystarczająco dobrze rozpuszczalny w wodzie. Ponadto, dzięki konstrukcji opartej na pojedynczej warstwie lipidowej (zapobiegającej łączeniu powstających miceli w większe

agregaty), możliwe było zmodyfikowanie tej warstwy przez wprowadzenie pożądanych łańcuchów i grup funkcyjnych, czyli linkerów mogących łączyć cząsteczkę miceli z substancjami mogącymi przyczynić się do zwiększenia potencjału środka kontrastowego. Pozwoliło to również na wprowadzenie jonów paramagnetyków, takich jak gadolin czy żelazo. Dzięki takiej modyfikacji możliwa była zmiana czasów relaksacji jąder fluoru [12].

3.2.2. Fluorowane polimery jako środki kontrastowe ^{19}F MRI

Podczas opracowywania środków kontrastujących opartych o perfluorowane węglowodory stwierdzono, że pomimo korzystnego stosunku liczby atomów fluoru do atomów węgla na jedną cząsteczkę środka kontrastowego nadal występuje stosunkowo niewiele atomów fluoru. Z tego powodu, w celu zwiększenia stężenia atomów fluoru w środku kontrastowym opracowano koncepcję polimerowych środków cieniujących. Najprostszym sposobem uzyskania dużej ilości fluoru w kontraście jest zastosowanie perforowanego polieteru (PFPE) oraz innych perfluorowanych polimerów. PFPE charakteryzują się tym, że każdy z atomów wodoru został zastąpiony atomem fluoru. Wszystkie perfluorowane polimery charakteryzują się również podobnymi właściwościami - wysoką temperaturą wrzenia, wysokimi masami molowymi (>1500 Da), niskim napięciem powierzchniowym, jak również wysoką hydrofobowością i średnią lipofobowością. Ze względu na swoją konstrukcję, podczas badania spektroskopowego uzyskuje się duży pik pochodzący z grup $-\text{CF}_2\text{O}$ i mniejsze piki pochodzące z końcowych grup fluorowanych [20]. Przy stosowaniu takich środków kontrastowych ponownie zaobserwowano problem ich rozpuszczalności w wodzie. W tym przypadku również zastosowano metodę przygotowania nanoemulsji z udziałem środków powierzchniowoczynnych [18].

W 2010 r. Grupa profesora Whittakera opracowała nowe kopolimery składające się z jednostek DMAEA (akrylan dimetyloaminoetylu), tFEA (akrylan trifluoroetylu) i EGDMA (dimetakrylan glikolu etylenowego), które wykazywały szczególne właściwości. Możliwe było łatwe modyfikowanie utworzonych kopolimerów przez dodanie środków zwiększających rozpuszczalność w wodzie, takich jak łańcuchy monosacharydów (mannoza) i PEGMA (metakrylan eteru monometylowego glikolu polietylenowego). Otrzymano środek kontrastowy rozpuszczalny w wodzie, którego właściwości potwierdzają potencjał w badaniach MRI. Uzyskano względnie krótkie czasy T_1 (480 ms) i T_2 (71 ms), których dotychczas nie zaobserwowano w polimerowych środkach kontrastowych [21].

3.2.3. Inteligentne środki kontrastowe ^{19}F MRI

Trzy lata później ta sama grupa opracowała koncepcję środków kontrastowych, która wraz ze zmianą pH środowiska cząstek zmienia również intensywność odbieranego sygnału [22]. Jednak koncepcja środka kontrastowego, który w zależności od środowiska zmienia swoje właściwości, zrodziła się znacznie wcześniej już w 2007 roku. Wtedy grupa japońskich naukowców

opracowała pierwsze inteligentne kontrasty, wrażliwe na zmianę pH w ich środowisku [23].

Definicja inteligentnego środka kontrastowego opiera się na fakcie, że dany związek jest wstrzykiwany do organizmu w postaci OFF (wyłączonej). Dzięki temu nie ma możliwości rejestracji sygnału pochodzącego od kontrastu zaraz po wprowadzeniu go do organizmu. Wprowadzenie do cząsteczki czynnika zwiększającego szybkość relaksacji jąder fluoru (np. jony paramagnetyczne i efekt PRE) pozwala niemal całkowicie stłumić sygnał i uniemożliwia jego rejestrację poprzez metodę ^{19}F MRI. Spowodowane jest to niewielką odległością między jonami paramagnetycznymi a jądrami fluoru lub między samymi fluorami znajdującymi się w cząsteczce kontrastu. Aktywacja (forma ON) odbywa się tylko pod wpływem bodźca zewnętrznego (zmiana pH, temperatury, stężenia metalu, enzymu itp.) w ściśle określonym miejscu. W większości przypadków aktywacja następuje w momencie zwiększenia odległości pomiędzy czynnikiem dezaktywującym a jądrami fluoru. Wraz ze wzrostem odległości maleje ich wpływ, dzięki czemu możliwe jest ponowne zaobserwowanie sygnałów pochodzących od środka kontrastowego. Dzięki temu możliwe jest opracowanie środków cieniujących, które będą specyficzne dla danej zmiany patologicznej znajdującej się w konkretnej tkance.

Jednak dlaczego pH zostało wybrane jako czynnik aktywujący dany kontrast? Badania dowiodły, że w obszarze, w którym powstał nowotwór, pH jest zauważalnie niższe porównując je do reszty zdrowego ciała. Fizjologiczne pH ludzkiego ciała wynosi około 7,4. W miejscu powstania nowotworu pH jest średnio o 0,6-1,0 niższe [24,25]. Wystarczyło więc stworzyć kontrast, który pozostawałby nieaktywny (forma OFF), w momencie, gdy znajdował się w pobliżu zdrowej tkanki, ale był aktywowany (forma WŁĄCZONA) dopiero w obecności zmian nowotworowych. Osiągnięte to zostało poprzez stworzenie kopolimeru zdolnego do samoorganizacji i zmieniającego swoje właściwości w zależności od pH. Kopolimer ten składał się z fragmentów tFEMA (2,2,2-trifluoroetyloetakrylanu), które były źródłem jąder fluoru, EGDMA (dimetakrylanu glikolu etylenowego) jako środka sieciującego, grupy PEGylowanej wspierającej rozpuszczalność w wodzie i DEAEMA metakrylan 2-(*N,N*-dietyloamino) etylu, który był odpowiedzialny za czułość cząsteczki na zmianę pH środowiska. Taka cząsteczka miała rdzeń hydrofobowy (DEAMA-co-tFEMA), który wykazał odpowiednie dla danego stosunku molowego punkty przejścia fazowego objętości (pH, przy którym następuje znaczące zmniejszenie średnicy cząsteczki) w różnych pH. Cząsteczka o większej średnicy, ze względu na większe odległości między jądrami fluoru, wykazywała znaczną intensywność rejestrowanych sygnałów, w przeciwieństwie do nieaktywnej cząsteczki (o mniejszej średnicy), w której nie zaobserwowano sygnałów z jąder fluoru [23].

Innym pomysłem na inteligentne polimerowe środki kontrastowe było stworzenie substancji wrażliwych na zmianę ilości reaktywnych form tlenu (ROS) [26]. Reaktywne formy tlenu są obecne w prawie każdej części ciała.

Produkowane przez wiele procesów fizjologicznych, uczestniczą w regulacji normalnej funkcji komórkowej, ale tylko wtedy, gdy jest ich stosunkowo mało. W momencie, gdy powstaje zmiana patologiczna, liczba reaktywnych form tlenu w jej otoczeniu znacznie wzrasta [27]. Fakt ten można wykorzystać do projektowania związków kontrastowych wrażliwych na ROS. W przypadku takich polimerów częścią wrażliwą na ROS są związki, które zawierają w swojej strukturze siarkę w połączeniu z węglem organicznym, np. ETEMA (2 - ((2 - ((2 - (etylotio) etylo) tio) etylo) tio) metakrylan). Dzięki zdolności do samoorganizacji wprowadzana jest do ciała w formie nieaktywnej, w której cząstki mają postać miceli. Dzieje się tak ponownie dzięki zastosowaniu hydrofilowych łańcuchów poliglikolu etylenowego i hydrofobowych części pochodzących z tFEMA. W momencie znacznego wzrostu reaktywnych form tlenu wokół cząsteczki obecna siarka natychmiast utlenia się, powodując dezorganizację. Prowadzi to do znacznego wzrostu odległości między jądrami fluoru (podobnie jak w przypadku polimerów wrażliwych na zmianę pH), a co za tym idzie możliwość wykrycia i detekcji sygnału [26].

Możliwe jest również użycie wspomnianego wcześniej efektu PRE podczas projektowania inteligentnego środka kontrastowego. Substancje wytworzone w ten sposób zawdzięczają swoją strukturę podobnym szkieletom, jak w przypadku kontrastów powszechnie stosowanych w obrazowaniu ^1H MRI. Różnica polega na dodaniu do struktury takiej cząsteczki jąder fluoru.

W 2008 r. Grupa profesora Kikuchi z Japonii zaprojektowała i otrzymała środek kontrastowy na bazie DOTA (kwas 1,4,7,10-tetraazacyklododekano-1,4,7,10-tetraoctowy) skompleksowany z jonami Gd^{3+} . Cząsteczka ta połączona została za pomocą zmodyfikowanego łańcucha peptydowego (DEV D), na końcu którego przyłączono grupę fluoroorganiczną. Jony gadolinu mają bardzo silną relaksacyjność, co oznacza zdolność do znacznego skrócenia czasu relaksacji T_2 jąder w swoim otoczeniu. Połączenie grup fluoroorganicznych z kompleksem paramagnetycznym powoduje znaczne zmniejszenie czasu relaksacji jąder ^{19}F , a zatem wykrycie sygnału jest niemożliwe (kontrast jest wtedy w postaci OFF). Wspomniany wcześniej peptyd działa w tym przypadku jako aktywator. Taki łańcuch może zostać w łatwy sposób rozerwany przy udziale enzymu znajdującego się w organizmie. Dzięki rozerwaniu linkera łączącego jony gadolinu z jądrami fluoru następuje znaczne zwiększenie odległości między nimi, a co za tym idzie efekt PRE znacząco spada. Dzięki temu istnieje możliwość obserwacji i rejestracji sygnału pochodzącego od wprowadzonych jąder ^{19}F .

4. Podsumowanie

Techniki obrazowania medycznego pełnią ważną rolę we wczesnej identyfikacji zagrożeń, jakimi są wykształcające się w organizmie zmiany nowotworowe. Dzięki rozwojowi takich metod możliwe jest szybkie zapoznanie się ze stanem zdrowia pacjenta bez konieczności ingerencji w tkankę łączną. Spośród najczęściej stosowanych metod, w celu zobrazowania zmian patologicznych, najmniej inwazyjną jest obrazowanie rezonansem

magnetycznym. Ze względu na trudności w prawidłowej identyfikacji zmian nowotworowych i odróżnieniu ich od tkanki zdrowej, biorących się przez niewielkie różnice w czasach relaksacji protonów pochodzących z różnych tkanek, stosowane są związki kontrastujące oparte na paramagnetykach, takich jak gadolin, mangan czy żelazo.

Mimo zastosowania klasycznych środków kontrastowych ^1H MRI nie ma możliwości wyłączenia sygnałów poszczególnych protonów pochodzących z różnych tkanek. Z tego względu, pomimo znacznej poprawy widoczności zmian patologicznych nadal pozostaje problem sygnałów pochodzących z tła, których relaksacja również ulega zmianie pod wpływem kontrastów. Z tego też względu poszukuje się nowych metod obrazowania pozwalających uniknąć sygnałów, które nie są potrzebne na gotowym obrazie.

Jedną z rozwijanych obecnie możliwości jest zastosowanie jąder ^{19}F , które nie występują w ludzkim organizmie. Dzięki takiemu rozwiązaniu eliminowane są sygnały pochodzące z tła. Jednakże związki perfluorowane są zazwyczaj hydrofobowe, co znacznie utrudnia ich wydalanie z organizmu. Z tego względu oraz przez chęć wprowadzenia większej ilości jąder fluoru w cząsteczce środka kontrastowego postanowiono wykorzystać w tym celu polimery mające w swojej strukturze jądra fluoru.

Inteligentne środki kontrastowe powstałe na bazie otrzymanych polimerów oraz szkieletów, na jakich oparte są powszechnie stosowane środki cieniujące stanowią obiecującą możliwość aktywacji kontrastu dopiero w miejscu, w którym należy wykonać obrazowanie. Dzięki zastosowaniu polimerów wrażliwych na pH, reaktywne formy tlenu, a także dzięki zastosowaniu łatwo rozrywanych linkerów między jonami paramagnetycznymi a źródłem jąder fluoru możliwe jest sterowanie intensywnością sygnału generowanego przez jądro ^{19}F .

Dalszy rozwój inteligentnych środków kontrastowych pozwoli na wyeliminowanie niepewności w diagnozie medycznej. Opracowanie celowanych środków kontrastowych, dedykowanych konkretnym organom pozwoli na szybszy rozwój obrazowania medycznego dzięki czemu diagnozy będą stawiane w momencie, gdy możliwym będzie całkowite wyeliminowanie zagrożenia jakim jest nowotwór kryjący się w ciele pomiędzy zdrowymi tkankami.

Literatura

1. [Online]. Available: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/cancer>. [Accessed: 20-Jun-2019].
2. L. Rutkowska, M. Waligórska, and K. Sapała, "Trwanie życia w 2017 r.", Główny Urząd Statystyczny, Warszawa, 2018.
3. [Online]. Available: <http://onkologia.org.pl/nawotwory-zlosliwe-ogolem-2/>. [Accessed: 20-Jun-2019].
4. J. Meder, "Rak głównym zabójcą ludzi w XXI wieku. Narodowy program zwalczania chorób nowotworowych", Rządowa Rada Ludnościowa, Warszawa, 2014.
5. L. Fass, "Imaging and cancer: A review," *Mol. Oncol.*, vol. 2, no. 2, pp. 115–152, 2008.

6. European Society of Radiology (ESR), "White paper on radiation protection by the European Society of Radiology," *Insights Imaging*, vol. 2, no. 4, pp. 357–362, 2011.
7. B. Shan, P. Chai, and Z. Zhang, "Positron emission tomography," in *Advanced Topics in Science and Technology in China*, 2013.
8. B. J. Moeller et al., "Prospective risk-adjusted [18F]fluorodeoxyglucose positron emission tomography and computed tomography assessment of radiation response in head and neck cancer," *J. Clin. Oncol.*, vol. 27, no. 15, pp. 2509–2515, 2009.
9. Lauterbur, P.C., "Image formation by induced local interactions: examples employing nuclear magnetic resonance," *Nature*, vol. 242, no. 5394, pp. 190–191, 1973.
10. G. A. Smith, H. L. Kirschenlohr, J. C. Metcalfe, and S. D. Clarke, "A new 19F NMR indicator for intracellular sodium," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, no. 6, p. 1205, 2004.
11. J. Kim, Y. Piao, and T. Hyeon, "Multifunctional nanostructured materials for multimodal imaging, and simultaneous imaging and therapy," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 2, pp. 372–390, 2009.
12. D. Pan, G. M. Lanza, S. A. Wickline, and S. D. Caruthers, "Nanomedicine: Perspective and promises with ligand-directed molecular imaging," *Eur. J. Radiol.*, 2009.
13. T. Atanasijevic, M. Shusteff, P. Fam, and A. Jasanoff, "Calcium-sensitive MRI contrast agents based on superparamagnetic iron oxide nanoparticles and calmodulin," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2006.
14. R. P. Mason, W. Rodbumrung, and P. P. Antich, "Hexafluorobenzene: A sensitive 19F NMR indicator of tumor oxygenation," *NMR Biomed.*, vol. 9, no. 3, pp. 125–134, 1996.
15. A. Jaroszyńska, A. Głowniak, A. Wysokiński, W. Brzozowski, and A. J. Jaroszyński, "Nerkopochodne włóknienie układowe NSF.," *Forum Med. Rodz.*, vol. 6, no. 5, pp. 244–248, 2012.
16. M. M. Kaneda, S. Caruthers, G. M. Lanza, and S. A. Wickline, "Perfluorocarbon Nanoemulsions for quantitative molecular imaging and targeted therapeutics," *Ann. Biomed. Eng.*, vol. 37, no. 10, pp. 1922–1933, 2009.
17. G. E. Gerhardt and R. J. Lagow, "Synthesis of the perfluoropoly(ethylene glycol) ethers by direct fluorination," *J. Org. Chem.*, vol. 43, no. 23, pp. 4505–4509, Nov. 1978.
18. M. Srinivas, M. S. Turner, J. M. Janjic, P. A. Morel, D. H. Laidlaw, and E. T. Ahrens, "In vivo cytometry of antigen-specific T cells using 19F MRI," *Magn. Reson. Med.*, vol. 62, no. 3, pp. 747–753, 2009.
19. R. Schwarz, M. Schuurmans, J. Seelig, and B. Künnecke, "19F-MRI of perfluorononane as a novel contrast modality for gastrointestinal imaging," *Magn. Reson. Med.*, vol. 41, no. 1, pp. 80–86, Jan. 1999.
20. G. E. Gerhardt and R. J. Lagow, "Synthesis of the perfluoropoly(ethylene glycol) ethers by direct fluorination," *J. Org. Chem.*, vol. 43, no. 23, pp. 4505–4509, Nov. 1978.
21. K. J. Thurecht et al., "Functional Hyperbranched Polymers: Toward Targeted in Vivo 19 F Magnetic Resonance Imaging Using Designed Macromolecules," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 15, pp. 5336–5337, 2010.
22. K. Wang, H. Peng, K. J. Thurecht, S. Puttick, and A. K. Whittaker, "PH-responsive star polymer nanoparticles: Potential 19F MRI contrast agents for tumour-selective imaging," *Polym. Chem.*, 2013.
23. M. Oishi, S. Sumitani, and Y. Nagasaki, "On-off regulation of 19F magnetic resonance signals based on pH-sensitive PEGylated nanogels for potential tumor-

- specific smart ^{19}F MRI probes,” *Bioconjug. Chem.*, vol. 18, no. 5, pp. 1379–1382, 2007.
24. L. E. Gerweck and K. Seetharaman, “Cellular pH gradient in tumor versus normal tissue: Potential exploitation for the treatment of cancer,” *Cancer Res.*, 1996.
25. J. L. Wike-Hooley, J. Haveman, and H. S. Reinhold, “The relevance of tumour pH to the treatment of malignant disease,” *Radiother. Oncol.*, vol. 2, no. 4, pp. 343–366, 1984.
26. C. Fu, S. Herbst, C. Zhang, and A. K. Whittaker, “Polymeric ^{19}F MRI agents responsive to reactive oxygen species,” *Polym. Chem.*, 2017.
27. M. Mittal, M. R. Siddiqui, K. Tran, S. P. Reddy, and A. B. Malik, “Reactive oxygen species in inflammation and tissue injury,” *Antioxid. Redox Signal.*, vol. 20, no. 7, pp. 1126–67, 2014.

Inteligentni pomocnicy – środki kontrastowe w magnetycznym rezonansie jądrowym

Słowa kluczowe: ^1H MRI, ^{19}F MRI, inteligentne, środki kontrastowe.

Streszczenie: W pracy przedstawiono kierunki rozwoju środków kontrastowych służących do obrazowania tkanek w organizmie przy pomocy metody ^{19}F MRI. Problem stosowanych powszechnie środków kontrastowych powoduje konieczność zaprojektowania nowoczesnych środków kontrastowych, które dzięki swojej budowie pozwolą na znaczne zwiększenie możliwości detekcji zmian patologicznych rozwijających się wewnątrz ciała człowieka. Potencjalną alternatywą dla komercyjnych kontrastów bazujących na jądrach wodoru mogą być środki kontrastowe oparte o jądra fluoru. Zaletą takiego rozwiązania jest eliminacja szumu ze względu na niewystępowanie fluoru w organizmie. Począwszy od pierwszych prób z użyciem perfluorowanych węglowodorów napotkano m. in. problem rozpuszczalności w wodzie oraz mnogość sygnałów pochodzących od nierównocennych atomów fluoru. Zmianą i jednocześnie ulepszeniem koncepcji okazało się wykorzystanie polimerów zawierających grupy fluoroorganiczne. Dzięki rozwijaniu takich polimerów otrzymano pierwsze inteligentne (smart) środki kontrastowe, które wprowadzane do organizmu w formie wyłączonej (OFF) aktywowane zostają zmianą środowiskową, taka jak zmiana pH czy ilości reaktywnych form tlenu. Dodatkowo przedstawiono kontrasty „smart”, które bazują na komercyjnych szkieletach (zmodyfikowanych o źródła fluoru), gdzie kompleks paramagnetyku połączony jest z grupą fluoroorganiczną przy pomocy linkera. Linker ten może być peptydem, który pod wpływem enzymu ulega degradacji zwiększając odległość pomiędzy cząsteczkami i dzięki temu aktywując kontrast do formy ON.

Smart helpers - contrast agents in nuclear magnetic resonance

Keywords: ^1H MRI, ^{19}F MRI, smart, contrast agents.

Abstract: The paper presents directions of development of contrast agents used to imaging tissues in the body using the ^{19}F MRI method. The problem of commonly used contrast agents causes the necessity to design modern contrast agents, will allow to significantly increase the possibilities of detecting pathological changes occurring inside the human body. A potential alternative to commercial contrasts based on nuclei of hydrogen may be contrast agents based on fluorine nuclei. The advantage of this solution is the elimination of noise due to the lack of fluoride in the body. Starting from the first trials with the use of perfluorinated hydrocarbons, the problem of solubility in water and the multiplicity of signals originating from inequivalent fluorine atoms was determined. The use of polymers containing fluoroorganic groups turned out to be a change and at the same time an improvement of the concept. Thanks to the development of such polymers, the first intelligent (smart) contrast agents were obtained, which are injected into the body in the OFF form and activated by an environmental change, such as a change in pH or the amount of reactive oxygen species. Additionally, the "smart" contrasts based on commercial skeletons (modified by fluorine sources), where the paramagnetic complex is connected to the fluoroorganic group by a linker are presented. The linker may be a peptide which under the influence of the enzyme degrades, increasing the distance between molecules and thus activating the contrast to the ON form.