



# **Innowacyjne badania dla nauki i przemysłu**

**Redakcja naukowa:**

**dr inż. Mirosław Bonek**

**dr inż. Anna Filipowska**

**mgr inż. Łukasz Kohlbrenner**

**mgr inż. Tomasz Gawel**

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



**IMiB**

Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

Gliwice, 2017

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, dr inż. Anna Filipowska, mgr inż. Tomasz Gawel

Recenzenci:

W. Burlikowski, S. Dykas, K. Gołombek, A. Grajcar, D. Król, W. Kuś,  
G. Matula, J. Mazurkiewicz, R. Mielimąka, W. Skarka, M. Struga

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

Wydawca:

Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych  
Politechniki Śląskiej w Gliwicach

© Copyright by IMIiB

Gliwice 2017

Wszystkie opublikowane materiały stanowią utwór podlegający ochronie na mocy prawa autorskiego. Utwór ten w całości ani w 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 2017

**ISBN 978-83-65138-20-0**

## Słowo wstępne

Niniejsza monografia naukowa pod tytułem „**Innowacyjne badania dla nauki i przemysłu**” przedstawia najnowsze badania doktorantów i młodych pracowników nauki Politechniki Śląskiej. Zostały w niej przedstawione wyniki prac badawczych prowadzonych w latach 2016/2017 przez młodych naukowców na różnych Wydziałach Politechniki Śląskiej. Choć monografia ma charakter interdyscyplinarny to spaja ją pasja młodych badaczy w prowadzeniu prac naukowych, które mogą być zalążkiem nowych rozwiązań dla rozwoju nauki i innowacyjnej gospodarki. Do prac nad przygotowaniem monografii zaproszeni zostali autorzy reprezentujący różne dyscypliny naukowe. Warto podkreślić wykorzystanie w prowadzonych badaniach zaawansowanych technologii, takich jak np. osadzanie warstw atomowych (ang. *Atomic Layer Deposition*). Także pomiary były prowadzone z wykorzystaniem technik na najwyższym światowym poziomie, takich jak m.in.: badania powierzchni z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (ang. *Scanning Electron Microscope*) czy analiza składu chemicznego za pomocą dyspersyjnej analizy rentgenowskiej (ang. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). Warto wspomnieć również o wykorzystaniu technologii informatycznych, np. w tworzeniu modeli zależności między strukturą chemiczną związków, a ich aktywnością biologiczną (ang. *Quantitative Structure Activity Relationship*), weryfikacji tychże modeli z wykorzystaniem walidacji krzyżowej (ang. *Leave-One-Out Cross Validation*), czy też zastosowania symulacji hybrydowej (ang. *Hardware in the Loop*) do badania dynamicznych własności układów i struktur mechanicznych. To jedynie wybrane przykłady zaawansowanego warsztatu badawczego jakim posługiwali się w swoich pracach autorzy poszczególnych rozdziałów. Ich zaangażowanie pozwoliło na stworzenie 11 rozdziałowej publikacji o prawdziwie interdyscyplinarnym charakterze, dotyczącej współczesnych problemów oraz trendów badawczych w dziedzinie nauk technicznych. Mamy nadzieję, że niniejsza monografia będzie stanowiła także cenny wkład w popularyzację osiągnięć naukowych grona doktorantów i młodych pracowników nauki Politechniki Śląskiej, a zainteresowane firmy będą mogły dotrzeć do ośrodków badawczych mogących wesprzeć ich biznes innowacyjnymi rozwiązaniami. Mamy także nadzieję, że niniejsza pozycja będzie początkiem serii wydawniczej, która stanie się pomostem pomiędzy nauką i gospodarką.

dr inż. Anna Filipowska  
mgr inż. Łukasz Kohlbrenner

## **Spis treści**

Wpływ parametrów osadzania cienkich warstw ZnO metodą ALD Paulina Boryło, Krzysztof Lukaszkwicz .....	2
Analiza statystyczna wpływu deskryptorów molekularnych na aktywność biologiczną wybranych pochodnych tiomocznika zawierających układ 2-aminotiazolu Anna Filipowska, Wojciech Filipowski, Ewaryst Tkacz.....	10
Wpływ dezintegracji osadów ściekowych na wydajność pracy układu kogeneracyjnego na oczyszczalni ścieków Dorota Homa, Katarzyna Kalemba, Paweł Mońka .....	25
Przegląd zastosowań pieców obrotowych. Tomasz Jaworski, Agata Wajda .....	39
Układ pomiarowy do identyfikacji parametrów silnika reluktancyjnego Łukasz Kohlbrenner .....	52
Badania odporności korozyjnej stali wysokomanganowej w środowiskach o zróżnicowanym pH Aleksandra Kozłowska.....	62
Porównanie wariantów algorytmu RTFEM w symulacjach typu Hardware-in-the-Loop Waldemar Mucha .....	74
Wyznaczenie parametrów górotworu na podstawie wyników pomiarów geodezyjnych Justyna Orwat .....	86
Korozja naprężeniowa i niszczenie wodorowe stopów magnezu Liwia Sozańska, Monika Karoń, Janusz Ćwiek.....	95
Własności i struktura biomorficznych materiałów kompozytowych Al/C i Al/TiO/C z zastosowaniem metody ALD Tomasz Tański, Łukasz Krzemiński, Przemysław Snopiński, Wiktor Matysiak.....	108
Optymalizacja postaci obręczy przedniego koła energooszczędnego samochodu z zastosowaniem algorytmu symulowanego wyżarzania Mateusz Wąsik, Ryszard Skoberla, Michał Szmajduch .....	122

Paulina Boryło<sup>1</sup>, Krzysztof Lukaszewicz<sup>2</sup>

## **Wpływ parametrów osadzania cienkich warstw ZnO metodą ALD**

### **1. Wstęp**

Tlenek cynku należy do grupy półprzewodników. Charakteryzuje się szeroką przerwą elektryczną wynoszącą 3,37 eV oraz wysoką transparentnością. Dzięki swoim własnościom może być stosowany jako transparentne warstwy przewodzące (z ang. transparency conductive layer – TCL), które są wykorzystywane głównie w urządzeniach elektronicznych, jako elementy wyświetlaczy, monitorów itp. Innym przykładem zastosowań warstw TLC są ogniwa fotowoltaiczne [1-4].

Powszechnie stosowanym materiałem na TLC jest tlenek cyny domieszkowany indem (znany jako ITO – z ang. Indium Tin Oxide), który charakteryzuje się niską rezystancją ( $10^{-4} \Omega \times \text{cm}$ ) oraz wysoką transparentnością (>85%). Innym często stosowanym materiałem jest tlenek cyny domieszkowany fosforem (znany jako FTO – z ang. Fluorine doped Tin Oxide) charakteryzujący się rezystancją  $4 \times 10^{-4} \Omega \times \text{cm}$  oraz transparentnością >80%. Obecnie trwają poszukiwania alternatywnych materiałów, które będą mogły konkurować z ITO oraz FTO. Główną przyczyną poszukiwań jest wysoka cena tych materiałów, zwłaszcza w przypadku ITO [4-7].

Ważnym czynnikiem decydującym o parametrach TLC jest metoda ich wytwarzania. Jedną z ciekawszych i obiecujących metod jest osadzanie warstw atomowych (z ang. Atomic Layer Deposition – ALD). Głównymi zaletami tej metody są samoograniczony mechanizm wzrostu oraz możliwość kontroli grubości osadzanych warstw na poziomie nanometrycznym. Na rys. 1 przedstawiono przebieg jednego cyklu ALD [3, 8-12].

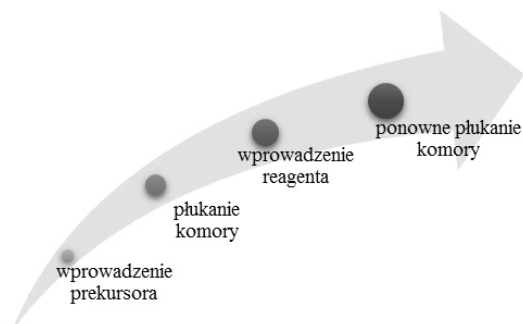
### **2. Cel pracy**

Celem niniejszej pracy jest zbadanie wpływu parametrów osadzania metodą ALD cienkich warstw tlenku cynku na ich strukturę, własności mechaniczne oraz transparentność.

---

<sup>1</sup> Paulina.Borylo@polsl.pl, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://imiib.polsl.pl/>

<sup>2</sup> Krzysztof.Lukaszewicz@polsl.pl, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://imiib.polsl.pl/>



Rysunek 1. Schemat jednego cyklu ALD [8,9,12]

### 3. Materiały i metody

Materiał do badań stanowiły cienkie warstwy tlenku cynku osadzone na szklanym podłożu przy wykorzystaniu metody ALD. W tabeli 1 zestawiono oznaczenia próbek wraz z temperaturą procesu oraz liczbą cykli. Jako prekursora użyto związek dietylocynku, jako reagenta – dejonizowanej wody. W celu transportu prekursora i reagenta do komory wzrostu wykorzystano gaz obojętny – azot, który również posłużył do przepłukiwania komory pomiędzy pulsami. W tabeli 2 przedstawiono parametry procesu ALD. Proces osadzania warstw przeprowadzono w reaktorze R-200 firmy Picosan.

Tabela 1. Oznaczenia próbek wraz z temperaturą procesu oraz liczbą cykli ALD

Oznaczenie próbki	Temperatura procesu	Liczba cykli ALD
15_3	150	300
25_3	250	300
35_3	350	300
10_6	100	600
15_6	150	600
20_6	200	600
25_6	250	600
30_6	300	600
35_6	350	600

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 2. Parametry procesu ALD

Prekursor i reagent	Dietylocynk	Woda
Czas pulsu	0,1 s	0,1 s
Czas płukania	4 s	5 s
Przepływ azotu	200 sccm	200 sccm
Zakres temperatur	100 – 350°C	
Liczba cykli ALD	300 - 600	

Źródło: Opracowanie własne

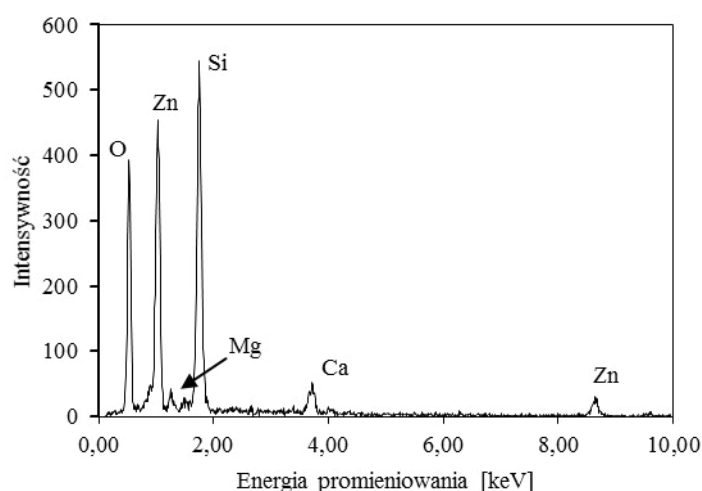
Obserwacje topografii oraz morfologii powierzchni cienkich warstw ZnO przeprowadzono w skaningowym mikroskopie elektronowym Supra-35 firmy Zeiss. Mikroskop wyposażony jest w detektor energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego – EDS firmy EDAX. Badania zostały przeprowadzone przy napięciu przyspieszającym wynoszącym od 2 do 5 kV, z wykorzystaniem elektronów wtórnych.

Twardość instrumentalna cienkich warstw ZnO zbadano metodą Oliviera i Pharra z wykorzystaniem węgelnika Berkovicha. Badanie przeprowadzono na platformie otwartej Micro-Combi-Tester firmy CSM Instruments. Głębokość zagłębienia penetratora nie powinna przekraczać 10% grubości warstwy, dlatego minimalną wartość siły obciążającej ustalono na 0,01 mN, a szybkość narastania siły obciążenia i odciążenia wynosiła 0,02 mN/min.

Transparentność cienkich warstw ZnO zbadano za pomocą spektroskopu UV-VIS Evolution 220 firmy Thermo Scientific. Pomiary wykonano dla długości fali z zakresu od 400 do 800 nm.

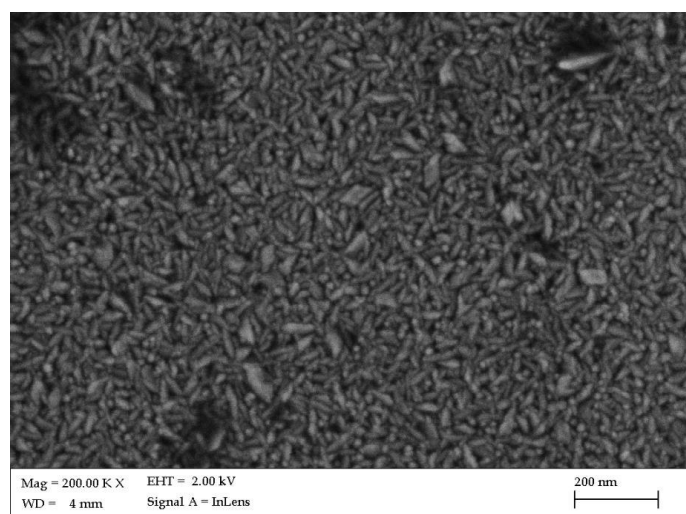
#### 4. Analiza wyników

W celu potwierdzenia obecności cienkiej warstwy ZnO na powierzchni badanych próbek wykonano analizę składu w mikroobszarach za pomocą spektrometru EDS z powierzchni próbki. Na rys. 2 przedstawiono spektrum potwierdzające występowanie cynku (refleksy 1,01 keV i 8,64 keV) oraz tlenu (0,52 keV) w badanej próbce. Dodatkowo widoczne są refleksy pochodzące od krzemu (1,74 keV), magnezu (1,01 keV) oraz wapnia (3,69 keV). Pierwiastki te wchodziły w skład materiału podłoża.

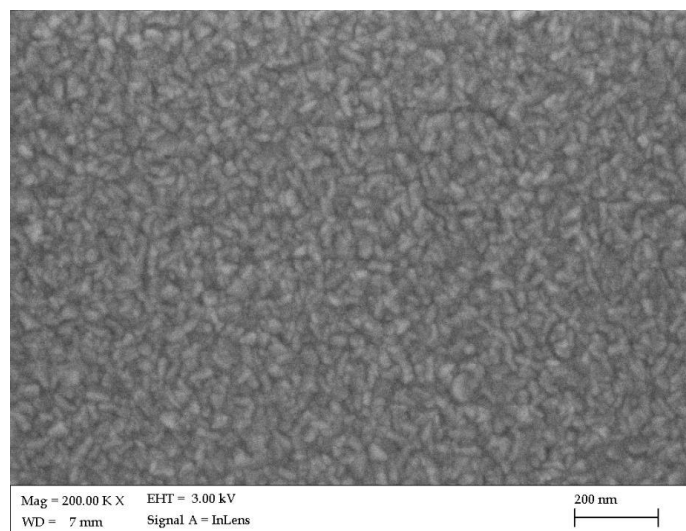


Rysunek 2. Spektrum EDS dla cienkiej warstwy ZnO osadzonej na szklanym podłożu [opracowanie własne]

W celu porównania wpływu temperatury procesu ALD na strukturę cienkich warstw ZnO dokonano obserwacji topografii oraz morfologii powierzchni próbek w skaningowym mikroskopie elektronowym (rys. 3-5). W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury procesu ALD zmienia się struktura cienkich warstw ZnO.

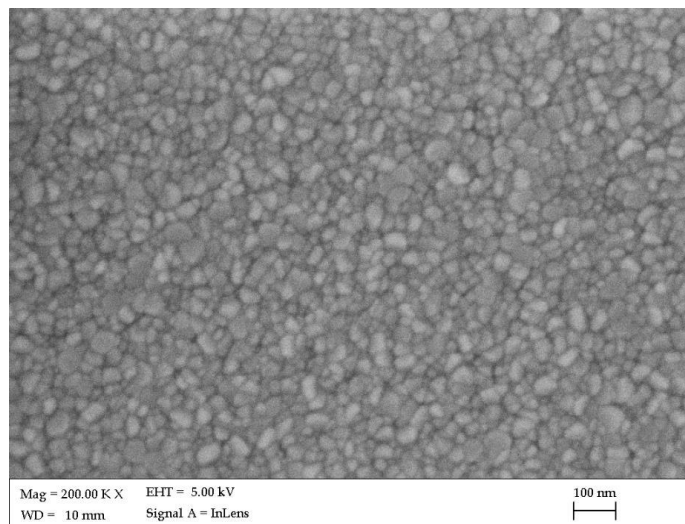


Rysunek 3. Zdjęcie SEM powierzchni cienkiej warstwy ZnO dla próbki 15\_6 [opracowanie własne]



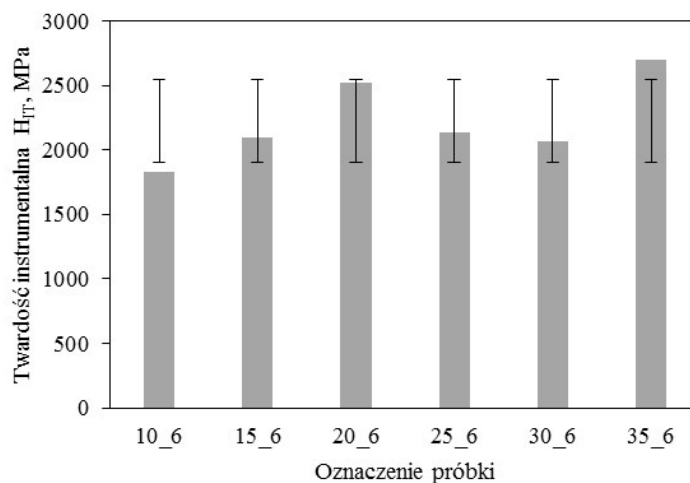
Rysunek 4. Zdjęcie SEM powierzchni cienkiej warstwy ZnO dla próbki 25\_6 [opracowanie własne]





Rysunek 5. Zdjęcie SEM powierzchni cienkiej warstwy ZnO dla próbki 35\_6 [opracowanie własne]

W przypadku próbki 15\_6 (rys. 3) ziarna są wydłużone w jednym kierunku i zwężone w drugim, swoim kształtem przypominając „łezki”. W przypadku tej próbki wielkość ziarn jest zróżnicowana. Próbka 35\_6 (rys. 5) wykazuje ziarna równomiernej wielkości, a ich kształt jest zbliżony do globularnego. Natomiast próbka 25\_6 (rys. 4) posiada ziarna równomiernej wielkości, o nieregularnym kształcie.

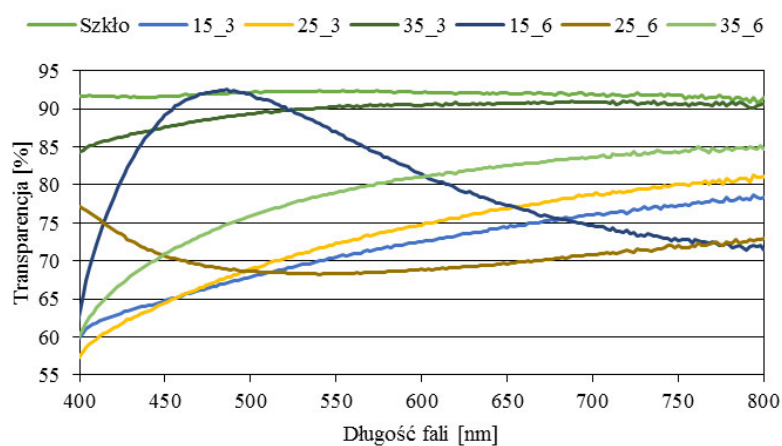


Rysunek 6. Wyniki pomiarów twardości instrumentalnej z uwzględnieniem odchylenia standardowego [opracowanie własne]

Na rys. 6 przedstawiono wyniki pomiaru twardości instrumentalnej. Badania przeprowadzono dla próbek osadzonych przy stałej ilości cykli (600 cykli ALD) w różnej temperaturze (100 – 350°C). Na podstawie uzyskanych rezultatów stwierdzono, że temperatura nie ma znaczącego wpływu na twardość wytworzonych warstw. Średnia twardość dla wszystkich próbek wynosi 2200 MPa, największą twardość uzyskała próbka 35\_6 (2696 MPa), a najmniejszą próbka 10\_6 (1824 MPa).

W przypadku transparentnych warstw przewodzących ważnym czynnikiem jest odpowiednia transparentność cienkiej warstwy. Na rys. 7 przedstawiono wyniki badania dla warstw osadzonych w temperaturze 150, 250 i 350°C. Ilość cykli wynosiła 300 i 600. Dla porównania badanie także przeprowadzono dla szklanego podłoża. Dla większości próbek transparentność dla fali o długości od 400 do 800 nm (światło widzialne oraz bliska podczerwień) wzrasta wraz z długością fali. W przypadku próbki 15\_6 dla krótszych długości fali następuje gwałtowny wzrost transparentności (od 60 do 93%), a następnie jej stopniowy spadek (do 70%). Natomiast próbka 25\_6 wykazuje dla krótszych długości fali spadek transparentności (z 78 do 68%), a następnie niewielki wzrost (do 73%). Wyjaśnienie przyczyny tego zjawiska wymaga dalszych badań.

Pośród analizowanych próbek najlepsze parametry uzyskała próbka 35\_3, która wykazała transparentność na poziomie 85 – 90% dla fali z analizowanego zakresu długości.



Rysunek 7. Wyniki pomiarów transparentności warstw ZnO osadzonych metodą ALD na szklanym podłożu [opracowanie własne]

## 5. Wnioski

Badania przedstawione w niniejszym rozdziale monografii wykazały, że parametry procesu osadzania metodą ALD (w szczególności temperatura, jak również liczba cykli) w znaczący sposób wpływają na strukturę cienkich warstw ZnO oraz na ich transparentność.

W przypadku pomiarów twardości instrumentalnej nie stwierdzono wpływu temperatury procesu ALD na twardości badanych warstw ZnO.

Uzyskane wyniki przedstawione w niniejszym rozdziale monografii stanowią badania wstępne do zagadnienia. Planowane są dalsze badania w tym obszarze.

## Literatura

1. Z. Wiliński, L. Lipińska, R. Batijewski, A. Marcjaniuk, *Chemiczne i elektrochemiczne wytwarzanie warstw tlenku cynku*, Materiały Elektroniczne 37/3 (2009) 13-20.
2. Z. Baji Z., Z. Lábadi, G. Molnár, B. Pécz, K. Vad, Z.E. Horváth, P.J. Szabó, T. Nagata, J. Volk, *Highly conductive epitaxial ZnO layers deposited by atomic layer deposition*, Thin Solid Films 562 (2014) 485-489.
3. T. Tynell, M. Karppinen, *Atomic layer deposition of ZnO*, A review, Semiconductor Science and Technology, 29 (2014) 043001 (15pp).
4. Ellmer K., Klein A., Rech B., *Transparent Conductive Zinc Oxide*, Springer, Berlin 2008.
5. H.M. Ali, H.A. Mohamed, S.H. Mohamed, *Enhancement of the optical and electrical properties of ITO thin films deposited by electron beam evaporation technique*, The European Physical Journal Applied Physics 31 (2005) 87-93.
6. L. Wei, C. Shuying, *Photoelectric properties of ITO thin films deposited by DC magnetron sputtering*, Journal of Semiconductors 32/1 (2011) 013002 (4pp).
7. M. Oshima, K. Yoshino, *Characteristic of low resistivity fluorine-doped SnO<sub>2</sub> thin films grown by spray pyrolysis*, Japanese Journal of Applied Physics 50/5S2 (2011) 05FB15 (2pp).
8. L.A. Dobrzański, M. Szindler, *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antireflection coatings for silicon solar cells*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 59/1 (2013) 13-19.
9. L. A. Dobrzański, M. Szindler, M. M. Szindler, *Surface morphology and optical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited by ALD method*, Archives of Materials Science and Engineering 73/1 (2015) 18-24.
10. N. Pinna (ed.), M. Knez (ed.), *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
11. H. S. Nalwa (ed.), *Handbook of thin film materials Vol. 1, Deposition and processing of thin films*, Academic Press, San Diego, 2002.
12. P.M. Martin (ed.), *Handbook of deposition technologies for films and coatings - science, applications and technology*, Elsevier Inc., United States, 2010.

## **Wpływ parametrów osadzania cienkich warstw ZnO metodą ALD**

### **Streszczenie**

Celem niniejszego opracowania jest przedstawienie wpływu parametrów procesu osadzania cienkich warstw ZnO metodą ALD na ich strukturę i własności. Do oceny topografii i morfologii badanych warstw wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową. Badania transparentności przeprowadzono z wykorzystaniem spektroskopu UV/VIS, natomiast pomiary twardości przeprowadzono metodą Oliviera i Pharra. Otrzymane wyniki wykazały, że temperatura procesu ALD znacząco wpływa na strukturę i transparentność cienkich warstw ZnO, natomiast nie oddziałuje na ich twardość. W przypadku transparentności duże znaczenie ma także ilość cykli ALD, a co za tym idzie, grubość cienkich warstw ZnO.

## **The influence of the deposition parameters ZnO thin films by ALD method**

### **Abstract**

The aim of this paper is to present the influence of the deposition parameters of ZnO thin films by ALD method on their structure and properties. For the evaluation of topography and morphology examined thin films was used scanning electron microscopy. Transparency test was carried out using UV/VIS spectroscopy, and the hardness measurements were carried out by Oliver & Pharr. The results showed that the temperature of ALD process significantly affects the structure and transparency of ZnO thin films and doesn't affect its hardness. In the case of transparency critical is also the number of ALD cycles, and thus, the thickness of ZnO thin films.

Anna Filipowska<sup>1</sup>, Wojciech Filipowski<sup>2</sup>, Ewaryst Tkacz<sup>3</sup>

## **Analiza statystyczna wpływu deskryptorów molekularnych na aktywność biologiczną wybranych pochodnych tiomocznika zawierających układ 2-aminotiazolu**

### **1. Wprowadzenie**

Odkrycie antybiotyków jest jednym z największych osiągnięć medycyny początku XX wieku. Ich zastosowanie dało lekarzom skuteczne narzędzie do leczenia zakażeń bakteryjnych ludzi i zwierząt. Niestety, jednocześnie z wykorzystywaniem antybiotyków narasta zjawisko lekooporności bakterii. Za główny czynnik rozwoju oporności uważa się nadużywanie antybiotyków w leczeniu infekcji na podłożu wirusowym [1] lub niewłaściwe ich stosowanie w infekcjach bakteryjnych (zbyt krótki czas leczenia albo zbyt mała dawka antybiotyku, co uniemożliwia osiągnięcie stężenia terapeutycznego pozwalającego na całkowite wyleczenie). Dużym problemem jest również stosowanie antybiotyków w rolnictwie, gdzie oprócz leczenia zwierząt chorych stosuje się je również profilaktycznie dodając je do pasz zwierząt. W takich sytuacjach drobnoustroje wykształcają mechanizmy oporności oraz transfer genów między różnymi osobnikami [2]. Stwarza to ogromne zagrożenie dla skuteczności dostępnych leków w terapii chorób zakaźnych. Równocześnie bardzo ważnym problemem zdrowia publicznego stanowią zakażenia lekoopornymi bakteriami w placówkach szpitalnych. Według szacunkowych danych w całej Unii Europejskiej z powodu infekcji wywołanych przez lekooporne bakterie corocznie umiera 25 000 pacjentów [3]. Dlatego poszukiwanie nowych związków chemicznych o właściwościach przeciwbakteryjnych, które w przyszłości mogą stać się nowymi antybiotykami jest bardzo ważne. Wśród wielu metod poszukiwania nowych leków bardzo mocno rozwijają się badania *in silico*, czyli teoretyczne projektowanie nowych leków przy wykorzystaniu systemów obliczeniowych w wirtualnej przestrzeni komputera. Jedną z metod chemoinformatycznych, dość powszechnie wykorzystywaną przy poszukiwaniu nowych chemoterapeutyków, jest metoda QSAR, czyli wyznaczanie matematycznych zależności między strukturą chemiczną związków, a ich aktywnością biologiczną. Metoda ta opiera się na

---

<sup>1</sup> Anna.Filipowska@polsl.pl, Wydział Inżynierii Biomedycznej, Politechnika Śląska

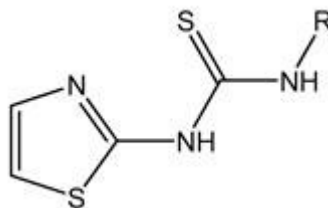
<sup>2</sup> Wojciech.Filipowski@polsl.pl, Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki, Politechnika Śląska

<sup>3</sup> Ewaryst.Tkacz@polsl.pl, Wydział Inżynierii Biomedycznej, Politechnika Śląska

założeniu, że różnice pomiędzy aktywnością biologiczną lub właściwościami fizykochemicznymi poszczególnych związków wynikają głównie z różnic w ich budowie chemicznej. Mając dane eksperymentalne dotyczące właściwości dla części badanych związków z danej grupy oraz znając deskryptory molekularne wszystkich związków z grupy, możemy przewidzieć właściwości biologiczne lub fizykochemiczne dla wszystkich badanych związków z danej grupy.

## 2. Cel pracy

W przedstawionej pracy zostały wyznaczone ilościowe zależności struktura-aktywność biologiczna dla 11 pochodnych tiomocznika, zawierających układ 2-aminotiazolu (rys.1) wykazujących aktywność biologiczną wobec bakterii Gram-dodatnich *Staphylococcus epidermidis*. Analizy statystyczne zostały wykonane przy użyciu metod: QSAR, regresja liniowa, regresja wieloraka (*MR-Multiple Regression*) oraz analiza podobieństwa. Dla wszystkich 11 związków przedstawiono przestrzenne położenie najwyższych obsadzonych orbitali molekularnych HOMO i najniższych nieobsadzonych orbitali molekularnych LUMO.



Rysunek 1. Struktura badanych związków. Związki zostały kolejno ponumerowane od 1 do 11 w zależności od podstawnika R: 3-bromofenyl (1), 3,4-dichlorofenyl (2), 2-fluorofenyl (3), 3-fluorofenyl (4), 3-chloro-4-metoksyfenyl (5), 3-chloro-4-fluorofenyl (6), 3-trifluorofenyl (7), fenyl (8), 4-metoksyfenyl (9), 4-fluorofenyl (10), 4-bromofenyl (11) [4]

## 3. Materiały i metody

Liniowe zależności aktywności biologicznej od deskryptorów strukturalnych zostały wyznaczone dla 11 pochodnych tiomocznika [5] (rys1) wykazujących aktywność biologiczną dla szczepów podstawowych *S. epidermidis* ATCC 12228, *S. epidermidis* ATCC 35984 oraz 15 szczepów szpitalnych *S. epidermidis* (od 517/12 do 521/12, od 523/12 do 524/12 oraz od 526/12 do 533/12) wyizolowanych z różnych materiałów biologicznych pacjentów szpitali klinicznych Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego. Wartości minimalnego stężenia związków C powodującego zahamowanie wzrostu (MIC) [4] opisanych bakterii zostały przedstawione w tabelach 1 -3 [5]. Analizy statystyczne zostały przeprowadzone dla aktywności biologicznej wyrażonej jako  $\log(1/C)$ . Opisana

w ten sposób miara aktywności biologicznej charakteryzuje się rozkładem zbliżonym do normalnego. W pierwszej fazie pracy analizy statystyczne zostały przeprowadzone dla wszystkich 18 deskryptorów molekularnych opisanych w pracy [5].

Tabela 1. Minimalne stężenie związków hamujące wzrost bakterii *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228, *Staphylococcus epidermidis* ATCC 35984 (MIC,  $\mu\text{g/mL}$ )

Numer związku	<i>S. epidermidis</i> ATCC 12228	<i>S. epidermidis</i> ATCC 35984
1	16	16
2	8	4
3	516	516
4	16	16
5	2	4
6	4	4
7	16	16
8	32	16
9	4	8
10	16	16
11	8	8

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [5]

Tabela 2. Minimalne stężenie związków hamujące wzrost szczepów bakterii *Staphylococcus epidermidis* od 517/12 do 521/12, od 523/12 do 524/12 (MIC,  $\mu\text{g/mL}$ )

Numer związku	<i>Staphylococcus epidermidis</i>						
	517/12	518/12	519/12	520/12	521/12	523/12	524/12
1	32	32	16	128	16	32	32
2	4	4	2	4	2	8	4
3	128	128	128	256	128	128	128
4	8	8	4	16	8	8	4
5	32	32	8	32	8	32	8
6	8	8	4	8	4	4	4
7	64	64	32	64	32	64	32
8	64	64	16	64	32	64	32
9	32	32	16	128	32	32	32
10	32	32	16	32	16	32	16
11	32	32	8	32	16	32	16

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [5]

Modele liniowe istotne statystycznie zostały uzyskane dla 7 deskryptorów molekularnych: energii najwyższego obsadzonego orbitalu HOMO, energii najniższego obsadzonego orbitalu LUMO, pola powierzchni cząstki ( $SA$ ,  $SA_g$ ), refrakcji molowej ( $R_f$ ), polaryzowalności ( $\alpha$ ) i elektroujemności Mullikena ( $\chi$ ) opisanej równaniem (1):

$$\chi = \frac{-(HOMO + LUMO)}{2} \quad (1)$$

Modele QSAR zostały wyznaczone przy użyciu oprogramowania STATISTICA 12.0 [6]. Zależności liniowe zostały uzyskane z wykorzystaniem analizy regresji wielorakiej (MR) [7,8]. Zmienną zależną była aktywność biologiczna opisana jako  $\log(1/C)$ , gdzie wartości C są opisane w tabelach 1-3, natomiast zmiennymi niezależnymi były deskryptory strukturalne. Obliczenia statystyczne zostały przeprowadzone przy 95% poziomie ufności ( $p < 0,05$ ).

Tabela 3. Minimalne stężenie związków hamujące wzrost szczepów bakterii *Staphylococcus epidermidis* od 526/12 do 533/12 (MIC,  $\mu\text{g/mL}$ )

Numer związku	<i>Staphylococcus epidermidis</i>							
	526/12	527/12	528/12	529/12	530/12	531/12	532/12	533/12
1	32	32	32	32	32	32	16	16
2	4	4	8	4	4	4	4	4
3	128	128	128	128	128	128	128	128
4	4	16	8	4	8	8	8	8
5	16	32	32	8	32	8	8	8
6	4	8	8	4	4	4	4	4
7	32	64	64	32	64	32	32	32
8	32	64	64	32	64	32	16	16
9	32	64	128	32	32	32	8	32
10	32	32	32	16	32	32	16	16
11	32	32	32	16	32	32	8	32

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [5]

Analizy były prowadzone przy wykorzystaniu wstecznej regresji wielorakiej, polegającej na kolejnym odrzucaniu najmniej istotnych statystycznie (największe p) parametrów strukturalnych (deskryptorów molekularnych). Parametry statystyczne dla uzyskanych równań regresji: współczynnik korelacji (R), współczynnik determinacji ( $R^2$ ), poprawiony współczynnik determinacji ( $R^2_{\text{pop}}$ ), standardowy błąd estymacji (s), zostały przedstawione w tabelach 4, 5, 6.

Walidacja modelu ze względu na małą licznosc związków wykazujących aktywność biologiczną dla bakterii Gram-dodatnich, została przeprowadzona z wykorzystaniem testu *Leave-One-Out Cross Validation* (LOO CV). Kolejno ze zbioru danych, na podstawie którego tworzono model (n-1), zostawał wykluczony jeden związek, który służył do walidacji powstałego modelu. Współczynnik walidacji  $Q^2$  został obliczony zgodnie ze wzorem [9]:



$$Q^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{\text{exp},i} - y_{\text{pred},i})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{\text{exp},i} - y_{\text{av},i})^2} \quad (2)$$

gdzie:  $y_{\text{exp}}$  – wartość badanej cechy uzyskana z pomiarów (eksperymentalna),  $y_{\text{pred}}$  – wartość badanej cechy obliczona na podstawie modelu (zmienna predykcyjna),  $y_{\text{av}}$  – wartość średnia.

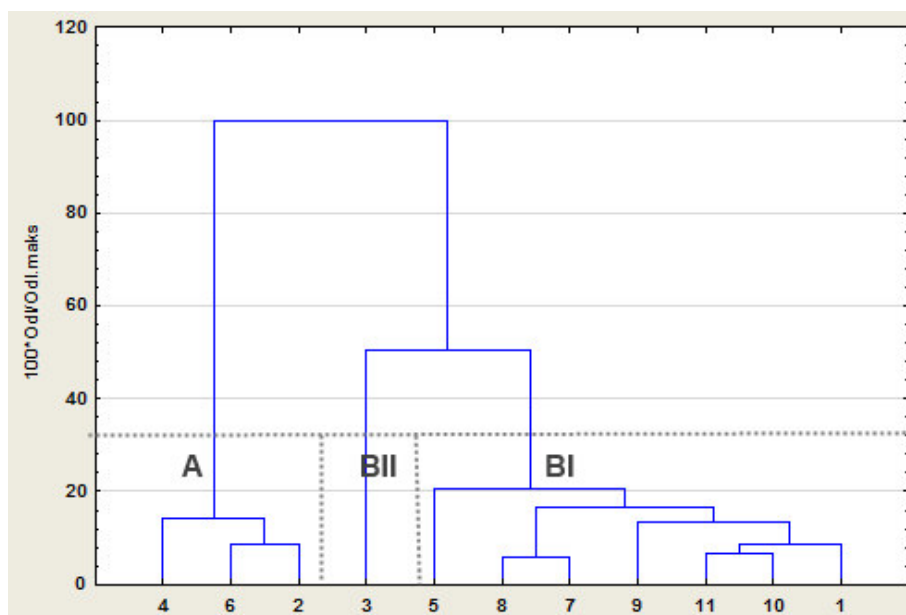
Analiza podobieństwa została przeprowadzona przy wykorzystaniu programu STATISTICA 12.0 z wykorzystaniem metody Warda, gdzie miara odległości została określona jako odległość euklidesowa. Analiza skupień została przeprowadzona dla standaryzowanych aktywności biologicznych  $\log(1/C)$  dla wszystkich badanych bakterii. Przestrzenne położenie najwyższych obsadzonych orbitali molekularnych HOMO i najniższych nieobsadzonych orbitali molekularnych LUMO zostały uzyskane przy wykorzystaniu programu HyperChem [10]. Analizę konformacyjną wykonano używając metody pola siłowego OPLS [11] z domyślnymi ustawieniami przeszukiwania przestrzeni konformacyjnych.

#### 4. Analiza wyników

W pierwszej części pracy związki zostały podzielone z wykorzystaniem analizy skupień, na grupy charakteryzujące się podobną aktywnością biologiczną dla wszystkich przedstawionych szczepów *Staphylococcus epidermidis*. Na rysunku 2 został przedstawiony hierarchiczny wykres drzewkowy uzyskany metodą Warda, obrazujący podział związków. Jak wynika z dendrogramu związki możemy podzielić na dwie grupy A i B, przy czym grupę B możemy podzielić na dwie pomniejsze grupy I i II. Pierwsza grupa A, składająca się z trzech związków 2, 4, 6, charakteryzuje się największą aktywnością biologiczną (MIC od 2 do 16). W grupie BI występują związki 1, 5, 7, 8, 9, 10, 11 charakteryzuje się słabą aktywnością biologiczną (MIC w zakresie od 8 do 64). Natomiast grupa BII składa się z jednego związku nr 3, który charakteryzuje się bardzo słabą aktywnością biologiczną (MIC od 128 do 516).

W drugiej części przeprowadzona została analiza statystyczna mająca na celu uzyskanie zależności matematycznych aktywności biologicznej badanych związków od deskryptorów molekularnych. Biorąc pod uwagę aktywność biologiczną dla szczepów klinicznych zostało wyznaczone 12 zależności opisanych w tabeli 4. Dla 10 szczepów klinicznych zostały wyznaczone zależności liniowe aktywności biologicznej od deskryptora LUMO, opisującego energię najniższego nieobsadzonego orbitalu molekularnego. Wartość energii tego orbitalu jest miarą podatności cząsteczki na przyjmowanie elektronów. Cząsteczki o niższych wartościach orbitalu LUMO łatwiej przyjmują elektrony od cząsteczek o wyższych wartościach orbitalu LUMO [12]. Dla wszystkich wyznaczonych zależności widoczny jest ujemny wpływ deskryptora LUMO na

aktywność biologiczną. Obniżenie aktywności biologicznej wraz ze wzrostem LUMO może być wyjaśnione zmniejszeniem potencjału cząsteczki do przyjmowania elektronów.



Rysunek 2. Grupowanie związków ze względu na aktywność biologiczną metodą Warda [opracowanie własne]

Dla szczepu klinicznego *S. epidermidis* 528/12 oprócz ujemnie skorelowanej liniowej zależności aktywności biologicznej od LUMO, wyznaczone zostały również liniowe zależności aktywności biologicznej od deskryptora HOMO oraz  $\chi$ . Dla deskryptora HOMO zależność ta jest również ujemnie skorelowana, natomiast dla deskryptora  $\chi$  wyrażanego wzorem (1) zależność jest dodatnio skorelowana. Tylko jedna zależność z przedstawionych w tabeli 4 modeli QSAR posiada właściwości prognostyczne, czyli spełnia następujące warunki  $R^2 > 0,6$  oraz  $Q^2 > 0,5$  [13].

Na rysunku 3 został przedstawiony wykres zależności aktywności biologicznej dla bakterii *S. epidermidis* 528/12 od energii najniższej obsadzonego orbitalu LUMO, który w pełni spełnia warunki prognostyczne modelu QSAR. Poza przedziałem ufności znajdują się dwa związki 3,4. Związki te różni się od pozostałych swoją budową chemiczną, gdyż zawierają atomy fluoru w różnych miejscach pierścienia aromatycznego podstawnika R.

Dla szczepów podstawowych zależności liniowe zostały uzyskane dla innych deskryptorów molekularnych takich jak: pole powierzchni cząsteczki (SA, SAg), refrakcja molowa  $R_f$ , objętość i polaryzowalność  $\alpha$ . Zależności liniowe dla

szczipów podstawowych bakterii *S. epidermidis* ATCC 1228 zostały przedstawione w tabeli 5.

Tabela 4. Zależności QSAR dla szczipów klinicznych *Staphylococcus epidermidis* od 517/12 do 521/12, od 523/12 do 524/12 oraz od 526/12 do 533/12

Szczip	Zależność	R	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>pop.</sub>	s	Q <sup>2</sup>
517/12	$\log(1/C) = -8,06190(\pm 2,576) - 4,0053(\pm 1,678) * LUMO$	0,652	0,425	0,361	0,358	0,189
518/12	$\log(1/C) = -8,06190(\pm 2,576) - 4,0053(\pm 1,678) * LUMO$	0,652	0,425	0,361	0,358	0,189
520/12	$\log(1/C) = -8,06190(\pm 2,58) - 5,5413(\pm 1,898) * LUMO$	0,697	0,486	0,429	0,408	0,409
521/12	$\log(1/C) = -8,58486(\pm 2,810) - 4,79884(\pm 1,819) * LUMO$	0,660	0,360	0,374	0,391	0,331
523/12	$\log(1/C) = -8,40399(\pm 2,474) - 4,52213(\pm 1,601) * LUMO$	0,685	0,470	0,411	0,344	0,195
524/12	$\log(1/C) = -8,14664(\pm 2,877) - 4,49725(\pm 1,850) * LUMO$	0,630	0,396	0,329	0,397	0,304
527/12	$\log(1/C) = -8,96638(\pm 2,154) - 4,85098(\pm 1,394) * LUMO$	0,757	0,574	0,526	0,300	0,445
528/12	$\log(1/C) = -10,0374(\pm 1,829) - 5,5271(\pm 1,184) * LUMO$	0,841	0,708	0,675	0,254	0,671
	$\log(1/C) = -25,822(\pm 8,988) - 2,7763(\pm 1,026) * HOMO$	0,670	0,449	0,387	0,350	0,380
	$\log(1/C) = 3,9550(\pm 1,142) * \chi - 21,8792(\pm 5,881)$	0,756	0,572	0,524	0,308	0,496
529/12	$\log(1/C) = -8,14664(\pm 2,858) - 4,49725(\pm 1,850) * LUMO$	0,630	0,396	0,329	0,397	0,304
530/12	$\log(1/C) = -9,05350(\pm 2,700) - 4,96060(\pm 1,747) * LUMO$	0,687	0,473	0,414	0,376	0,219

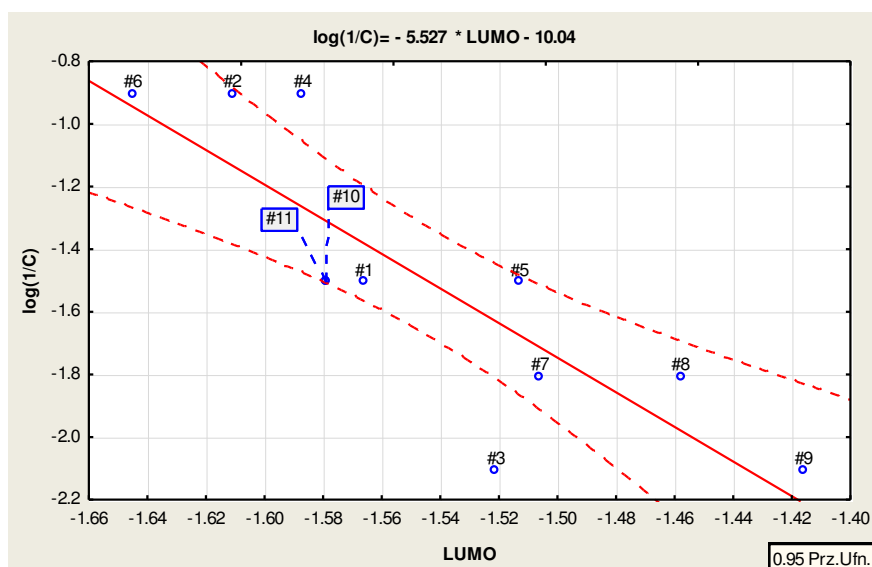
Źródło: Opracowanie własne

Tabela 5. Zależności QSAR dla szczipu *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228

Zależność	R	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>pop.</sub>	s	Q <sup>2</sup>
$\log(1/C) = 0,01884(\pm 0,005) * SA - 8,20728(\pm 1,910)$	0,778	0,606	0,562	0,419	0,432
$\log(1/C) = 0,10559(\pm 0,0045) * V - 8,77425(\pm 2,940)$	0,656	0,430	0,367	0,489	0,289
$\log(1/C) = 0,0126(\pm 0,041) * Rf - 10,0656(\pm 3,214)$	0,680	0,463	0,403	0,504	0,260
$\log(1/C) = 0,01884(\pm 0,005) * SA_g - 8,20728(\pm 1,910)$	0,649	0,421	0,357	0,508	0,219
$\log(1/C) = 0,27714(\pm 0,102) * \alpha - 9,18645(\pm 2,956)$	0,673	0,453	0,392	0,494	0,285

Źródło: Opracowanie własne

Wszystkie deskryptory (SA, Rf, V, SA<sub>g</sub>, α) są dodatnio skorelowane z aktywnością biologiczną przeciw bakterii *S. epidermidis* ATCC 1228. Na rysunku 4 została przedstawiona zależność liniowa uzyskana dla bakterii *S. epidermidis* ATCC 1228, dla której R<sup>2</sup>>0,6 a różnica pomiędzy R<sup>2</sup> i Q<sup>2</sup> nie przekracza 0,2...0,3 co oznacza, że również posiada właściwości prognostyczne [14].



Rysunek 3. Model QSAR dla szczepu *Staphylococcus epidermidis* od 528/12 opisujący zależność aktywności biologicznej log(1/C) od energii najniższego nieobsadzonego orbitalu molekularnego LUMO [opracowanie własne]

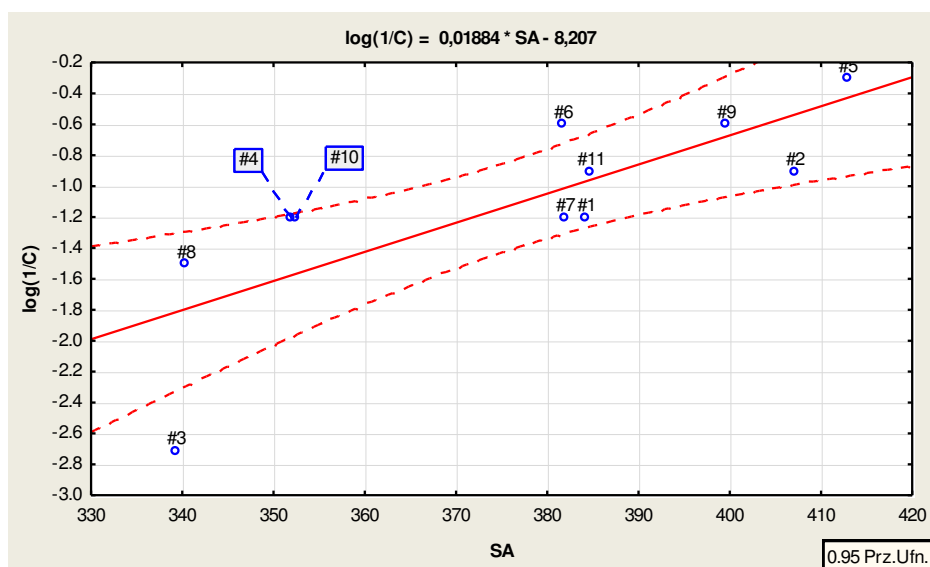
Dla opisanej zależności liniowej dwa związki 3, 6 znajdują się poza przedziałem ufności. Obydwa związki posiadają w pierścieniu aromatycznym podstawnika R atom fluoru. Związek numer 3 charakteryzuje się najniższą aktywnością biologiczną, natomiast związek 6 prawie najwyższą aktywnością biologiczną.

Tabela 6. Zależności QSAR dla szczepu *Staphylococcus epidermidis* ATCC 35984

Zależność	R	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>pop.</sub>	s	Q <sup>2</sup>
log(1/C)=0,01598(±0,005)*SA-7,13322(±1,991)	0,710	0,504	0,449	0,437	0,213
log(1/C)=0,09259(±0,039)*Rf-7,83184(±2,846)	0,618	0,382	0,314	0,488	0,146
log(1/C)=0,2469(±0,098)*α-8,30638(±2,841)	0,645	0,416	0,351	0,475	0,212

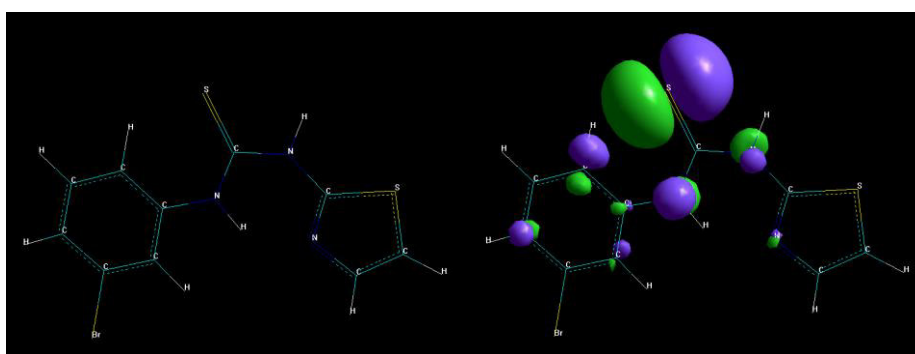
Źródło: Opracowanie własne

W tabeli 6 zostały przedstawione zależności liniowe uzyskane dla bakterii *S. epidermidis* ATCC 35984. Wszystkie deskryptory SA, Rf oraz  $\alpha$  są dodatnio skorelowane z aktywnością biologiczną.

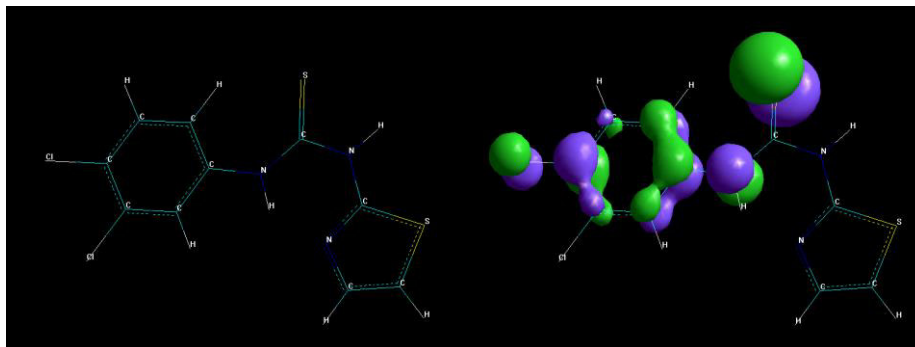


Rysunek 4. Model QSAR dla szczepu *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228 opisujący zależność aktywności biologicznej  $\log(1/C)$  od pola powierzchni cząstki [opracowanie własne]

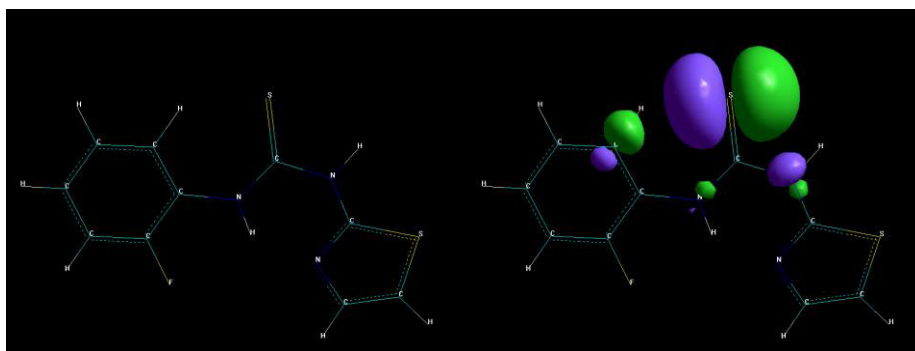
Dla wszystkich jedenastu związków zostało wyznaczone przestrzenne położenie najwyższych obsadzonych orbitali molekularnych HOMO i najniższych nieobsadzonych orbitali molekularnych LUMO.



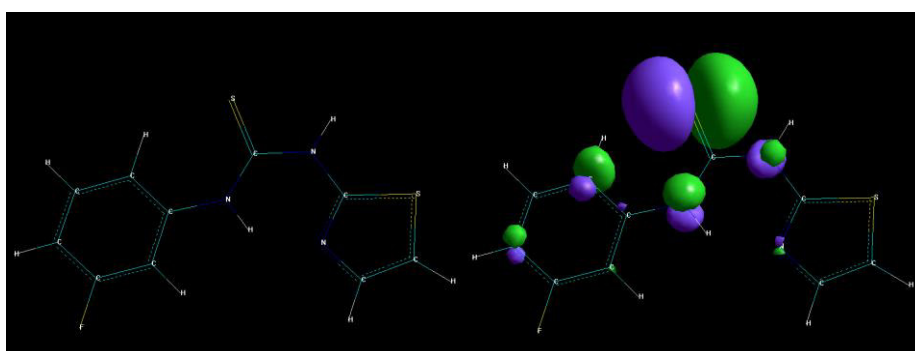
Rysunek 5. Struktura związku nr 1 (rysunek po lewej) oraz struktura związku z naniesionymi orbitalami molekularnymi LUMO (kolor zielony) i HOMO (kolor fioletowy) (rysunek po prawej), [opracowanie własne]



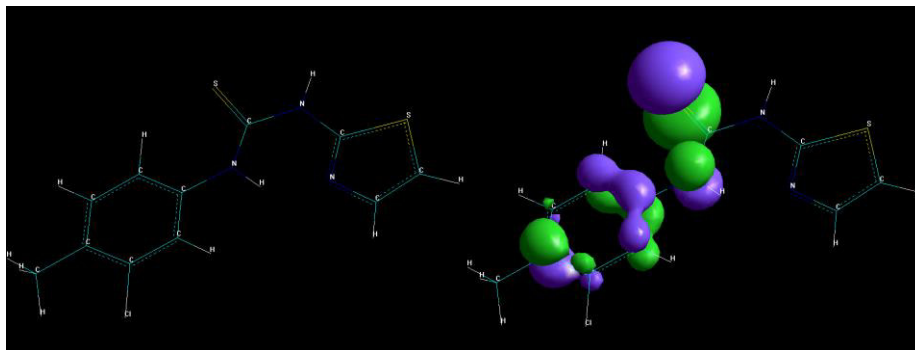
Rysunek 6. Struktura związku nr 2 (rysunek po lewej) oraz struktura związku z naniesionymi orbitalami molekularnymi LUMO (kolor zielony) i HOMO (kolor fioletowy) (rysunek po prawej), [opracowanie własne]



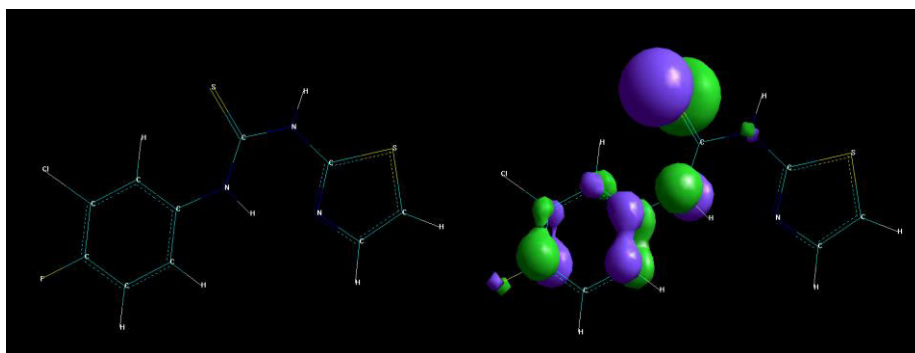
Rysunek 7. Struktura związku nr 3 (rysunek po lewej) oraz struktura związku z naniesionymi orbitalami molekularnymi LUMO (kolor zielony) i HOMO (kolor fioletowy) (rysunek po prawej), [opracowanie własne]



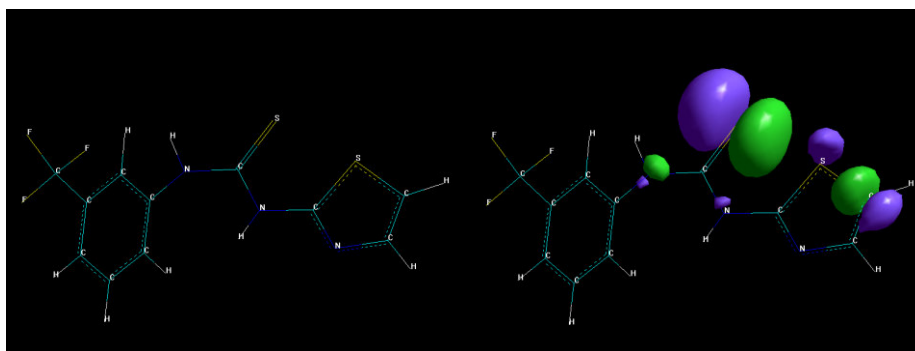
Rysunek 8. Struktura związku nr 4 (rysunek po lewej) oraz struktura związku z naniesionymi orbitalami molekularnymi LUMO (kolor zielony) i HOMO (kolor fioletowy) (rysunek po prawej), [opracowanie własne]



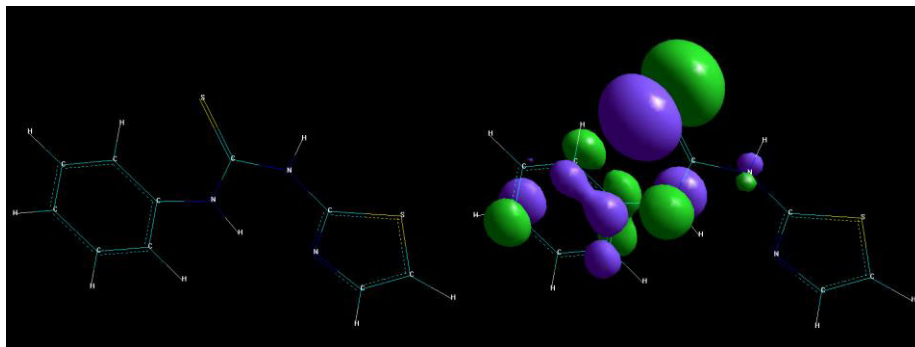
Rysunek 9. Struktura związku nr 5 (rysunek po lewej) oraz struktura związku z naniesionymi orbitalami molekularnymi LUMO (kolor zielony) i HOMO (kolor fioletowy) (rysunek po prawej), [opracowanie własne]



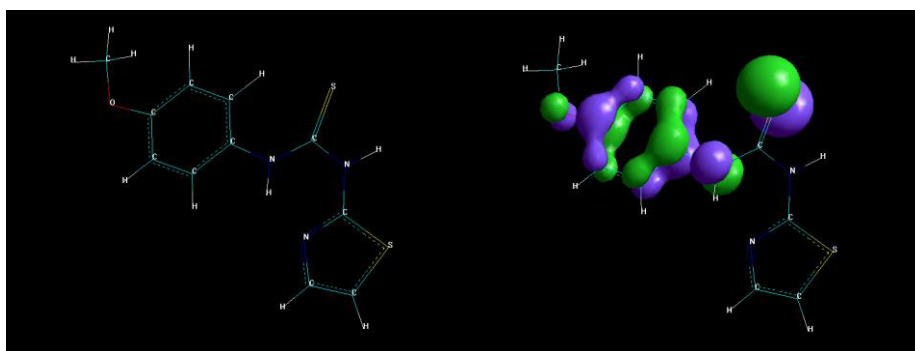
Rysunek 10. Struktura związku nr 6 (rysunek po lewej) oraz struktura związku z naniesionymi orbitalami molekularnymi LUMO (kolor zielony) i HOMO (kolor fioletowy) (rysunek po prawej), [opracowanie własne]



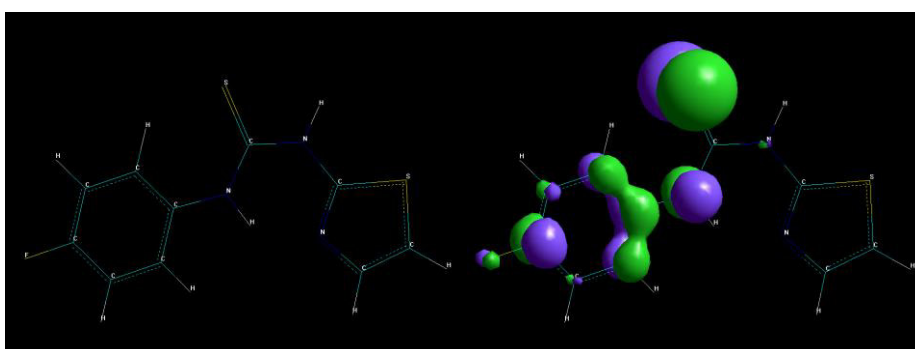
Rysunek 11. Struktura związku nr 7 (rysunek po lewej) oraz struktura związku z naniesionymi orbitalami molekularnymi LUMO (kolor zielony) i HOMO (kolor fioletowy) (rysunek po prawej), [opracowanie własne]



Rysunek 12. Struktura związku nr 8 (rysunek po lewej) oraz struktura związku z naniesionymi orbitalami molekularnymi LUMO (kolor zielony) i HOMO (kolor fioletowy) (rysunek po prawej), [opracowanie własne]

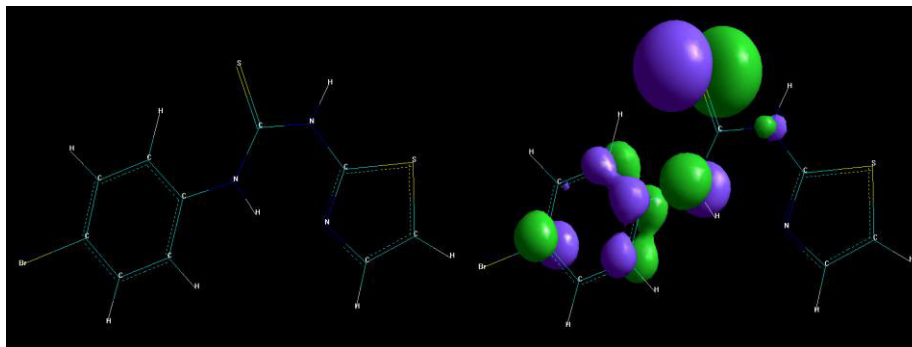


Rysunek 13. Struktura związku nr 9 (rysunek po lewej) oraz struktura związku z naniesionymi orbitalami molekularnymi LUMO (kolor zielony) i HOMO (kolor fioletowy) (rysunek po prawej), [opracowanie własne]



Rysunek 14. Struktura związku nr 10 (rysunek po lewej) oraz struktura związku z naniesionymi orbitalami molekularnymi LUMO (kolor zielony) i HOMO (kolor fioletowy) (rysunek po prawej), [opracowanie własne]





Rysunek 15. Struktura związku nr 11 (rysunek po lewej) oraz struktura związku z naniesionymi orbitalami molekularnymi LUMO (kolor zielony) i HOMO (kolor fioletowy) (rysunek po prawej), [opracowanie własne]

Jak wyniki z teorii orbitali granicznych (FMO) kształt oraz symetria orbitali HOMO oraz LUMO ma istotny wpływ na reaktywność cząsteczek oraz stereochemiczny i regiochemiczny wynik reakcji [12].

## 5. Podsumowanie

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono analizę statystyczną mającą na celu wyznaczenie zależności opisujących zmienność aktywności biologicznej bakterii Gram-dodatnich *Staphylococcus epidermidis* grupy związków pochodnych tiomocznika zawierających układ 2-aminotiazolu różniących się budową (różne podstawniki R - rys.1). Zmiennymi niezależnymi (objaśniającymi) były deskryptory molekularne opisujące właściwości elektronowe (HOMO, LUMO,  $\alpha$ ,  $\chi$ ) i steryczne (V, SA, SA<sub>g</sub>) badanej grupy związków. Wśród wszystkich zbadanych zależności liniowych opisujących wpływ deskryptorów molekularnych na aktywność względem bakterii Gram-dodatnich *Staphylococcus epidermidis* w niniejszej pracy przedstawiono tylko zależności istotne statystycznie. Dla szczepów klinicznych można zaobserwować zależność aktywności od deskryptorów elektronowych (głównie LUMO), natomiast dla szczepów podstawowych modele QSAR zależą od deskryptorów (SA, SA<sub>g</sub>, V) opisujących właściwości steryczne badanych związków. Zależność aktywności biologicznej od LUMO dla szczepu klinicznego 528/12 i zależność aktywności biologicznej od powierzchni cząsteczki SA szczepu standardowego ATCC 12228 wykazują właściwości prognostyczne i mogą być wskazówką do znalezienia struktury cząsteczki o jeszcze lepszym działaniu antybakteryjnym.

## Literatura

1. Gould I.M., *A review of the role of antibiotic policies in the control of antibiotic resistance*, Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 43 (1999), s. 459-465.

2. Levy S. B., Marshall B., *Antibacterial resistance worldwide: causes, challenges and responses*, Nature Medicine Supplement, 10, (2004), s. 122-129.
3. Kuśmierz E., *Synteza i badanie zależności pomiędzy strukturą a aktywnością w grupie pochodnych kwasów karboksylowych: mrówkowego, octowego, benzoowego i difenylooctowego*, Rozprawa doktorska, (2013).
4. Clinical and Laboratory Standards Institute, *Performance Standards for Antimicrobial Disc Susceptibility Tests*; Approved Standard M2-A9. Clinical and Laboratory Standards Institute, Wayne, PA, U.S.A., 2006.
5. Stefanska J., Nowicka G., Struga M., Szulczyk D., Koziol A.E., Augustynowicz-Kopec E., Napiorkowska A., Bielenica A., Filipowski W., Filipowska A., Drzewiecka A., Giliberti G., Madeddu S., Boi S., La Colla P., Sanna G., *Antimicrobial and anti-biofilm activity of thiourea derivatives incorporating a 2-aminothiazole scaffold*, Chemical and Pharmaceutical Bulletin (Tokyo), 63 (2015), s. 225-36.
6. StatSoft, Inc. (2014). STATISTICA (data analysis software system), version 12. www.statsoft.com.
7. Dehmer M., Varmuze K., Bonchev D., *Statistical Modeling of Molecular Descriptors in QSAR/QSPR*, Wiley-Blackwell, vol2, s.3-4.
8. Stanis A., *Przystępny kurs statystyki*, StatSoft, tom 2 (2007), s.59-97.
9. Khaledian S., Saaaidpour S., *Quantitative Structure-property Relationship Modelling of Distribution Coefficients (logD7.4) of Diverse Drug by Sub-structural Molecular Fragments Method*, Oriental Journal of Chemistry, 31 (2015), s.1969-1976.
10. HyperChem(TM), Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
11. Jorgensen, W.L., Tirado-Rives, J., *The OPLS potential functions for proteins. Energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin*, Journal of American Chemical Society, 110 (1988), s. 1657-1666.
12. Afantitis A., Melagraki G., Sarimveis H., Koutentis P. A., Markopoulos J., Igglessi-Markopoulou O., *A novel QSAR model for predicting induction of apoptosis by 4-aryl-4H-chromenes*, Bioorganic and Medicinal Chemistry, 14 (2006), s. 6686-6694.
13. Golbraikh, A.; Tropsha, A. *Predictive qsar modeling diversity sampling of experimental data set and test set selection.*, Journal of Computer Aided Molecular Desing, 5(2002), s. 231-243.
14. Kiralj R., Ferreira M.M.C., *Basic validation procedures for regression models in QSAR and QSPR studies: theory and application*, Journal of the Brazilian Chemical Society, vol.20 no.4 São Paulo 2009.

## **Analiza statystyczna wpływu deskryptorów molekularnych na aktywność biologiczną wybranych pochodnych tiomocznika zawierających układ 2-aminotiazolu**

### Streszczenie

W ramach niniejszej pracy zaprezentowano wyniki analizy z wykorzystaniem wybranych metod statystycznych wpływu deskryptorów molekularnych na aktywność biologiczną pochodnych tiomocznika w układzie 2-aminotiazolu, wykazujących aktywność wobec bakterii Gram-dodatnich, należących do rodzaju gronkowców *Staphylococcus epidermidis*. Przeprowadzono analizę zależności pomiędzy strukturą a aktywnością biologiczną wybranych 11 związków działających na bakterie *Staphylococcus epidermidis*. W analizie zastosowano parametry fizykochemiczne badanych związków obliczone przy użyciu programu HyperChem oraz danych doświadczanych. Związek pomiędzy aktywnością biologiczną a deskryptorami molekularnymi został zbadany z wykorzystaniem regresji wielorakiej. W pracy zostały również przedstawione obrazy najwyższego obsadzonego orbitalu molekularnego (HOMO) oraz obrazy najniższego nieobsadzonego orbitalu molekularnego (LUMO) dla wszystkich 11 związków. Wyniki przeprowadzonych analiz wskazują na liniową korelację pomiędzy aktywnością biologiczną a LUMO (dla szczepów klinicznych *Staphylococcus epidermidis*) oraz deskryptorami V, SA, SA<sub>g</sub>, Rf (dla szczepów podstawowych *Staphylococcus epidermidis*). Niniejsze analizy mogą posłużyć do poszukiwania kolejnych pochodnych tiomocznika w układzie 2-aminotiazolu, o porządkanych przez badaczy właściwościach.

## **Use of statistical methods to analyze the impact of molecular descriptors on antimicrobial activity within chosen thiourea derivatives incorporating 2-aminothiazole scaffold**

### Abstract

This work presents the results of the analysis using selected statistical methods to analyze the influence of molecular descriptors on biological activity of the thiourea derivatives incorporating 2-aminothiazole scaffold, demonstrating activity against Gram-positive bacteria of the *Staphylococcus epidermidis* strain. Quantitative structure-activity relationships (QSAR) analysis of the selected 11 compounds with bacteria *Staphylococcus epidermidis* affinities was carried out. A set of physicochemical parameters calculated by HyperChem program and experimental were applied in this analysis. Relation between molecular descriptor and biological activity were found by use of multilinear regression analysis. Maps of highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of all 11 compounds was also presented. The results of performed analysis show linear correlation of biological activity and LUMO (standard strains of *Staphylococcus epidermidis*) or V, SA, SA<sub>g</sub>, Rf (hospital strains of *Staphylococcus epidermidis*). This analysis can be used to search for other thiourea derivatives incorporating a 2-aminothiazole scaffold featuring properties desired by scientists.

Dorota Homa<sup>1</sup>, Katarzyna Kalemba<sup>2</sup>, Paweł Mońka<sup>3</sup>

## **Wpływ dezintegracji osadów ściekowych na wydajność pracy układu kogeneracyjnego na oczyszczalni ścieków**

### **1. Wstęp**

Osady ściekowe powstające na oczyszczalni ścieków posiadają określone właściwości fizyczne, chemiczne, sanitarne oraz technologiczne [1]. Najważniejsze cechy osadów to [2,3]:

- uwodnienie (99% dla osadów surowych, 55-80% dla osadów odwodnionych, 10% dla osadów wysuszonych termicznie);
- podatność na rozkład biologiczny wynikającą z zawartości związków organicznych;
- zawartość związków biogennych;
- zróżnicowana zawartość metali ciężkich;
- zróżnicowana zawartość substancji niebezpiecznych np. wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych;
- zróżnicowany stopień zagrożenia sanitarnego.

Głównym celem przeróbki osadów ściekowych jest ich przetworzenie na nieszkodliwe produkty końcowe oraz usunięcie ich z oczyszczalni ścieków. Do przeróbki osadów zalicza się procesy wpływające na zmianę stanu fizycznego oraz chemicznego osadów [4]. Do jednostkowych procesów przeróbki osadów zalicza się: zagęszczanie osadów, stabilizację (tlenową, beztlenową, termiczną), odwadnianie, suszenie oraz higienizację [5].

Najczęściej stosowaną metodą stabilizacji osadów, powstających podczas biologicznego oczyszczania ścieków jest stabilizacja beztlenowa – fermentacja metanowa. Głównym celem tego procesu jest zmniejszenie zdolności do zgniwania osadów, otrzymanie osadów podatnych na odwadnianie oraz bezpiecznych sanitarnie. Fermentacja metanowa prowadzona jest w zamkniętych wydzielonych komorach fermentacyjnych (WKF), najczęściej w temperaturze 30-38°C (fermentacja mezofilowa) [6].

---

<sup>1</sup> Dorota.Homa@polsl.pl, Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, <http://www.imiue.polsl.pl>

<sup>2</sup> Katarzyna.Kalemba@polsl.pl, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, <http://rie4.ise.polsl.pl/iiws/kontakt.php>

<sup>3</sup> Pawel.Monka@polsl.pl, Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, <http://www.imiue.polsl.pl>

Proces stabilizacji beztlenowej składa się z 4 postępujących po sobie faz: hydroliza wysokocząsteczkowa polimerów, faza acidogenna (rozkład zhydrolizowanych substancji do kwasów organicznych), faza octanogenna (rozkład kwasów organicznych do kwasu octowego) i faza metanogenna (rozkład octanów i kwasu octowego do metanu i bezwodnika kwasu węglowego) [7].

W wyniku fermentacji ilość związków organicznych zawartych w osadzie surowym redukuje się do 50%. Innymi efektami dobrze wypracowanej komory fermentacyjnej są: gaz fermentacyjny (biogaz) składający się z metanu i dwutlenku węgla w stosunku 70%:30%, osad przefermentowany zawierający siarczki żelazawy oraz ciecz osadowa bogata w amoniak [8].

Biogaz powstający w wyniku fermentacji osadów jest wykorzystywany do pokrywania zapotrzebowania oczyszczalni ścieków na energię elektryczną oraz ciepło. W celu intensyfikacji produkcji biogazu stosuje się dezintegrację osadów, współfermentację oraz modyfikuje się budowę komór fermentacyjnych [9].

## 2. Dezintegracja osadów ściekowych

Proces dezintegracji polega na wprowadzeniu do osadów energii w wyniku której dochodzi do osłabienia i rozerwania struktury kłaczków. Do cieczy osadowej uwalniane są enzymy oraz substancje niezbędne do rozkładu materii organicznej podczas biologicznej stabilizacji. Dezintegracja bezpośrednio wpływa na skrócenie fazy hydrolitycznej a tym samym wpływa korzystnie na ilość wyprodukowanego biogazu w fazie metanogennej [10]. W zależności od czynnika dezintegrującego metody dezintegracji można podzielić na: mechaniczne, termiczne, chemiczne, biochemiczne oraz hybrydowe (Tab.1) [11].

Tabela 1. Metody dezintegracji osadów ściekowych

Metody mechaniczne	Metody termiczne	Metody chemiczne	Metody biochemiczne	Metody hybrydowe
ultradźwięki; homogenizacja; wirówki dezintegracyjne impulsy elektryczne; młyny kulowe	nisko-temperaturowe; wysoko-temperaturowe	Utleniające; hydroliza	wykorzystanie enzymów	mechaniczno-chemiczne; mechaniczno-termiczne; biochemiczno-termiczne;

Źródło: [11]

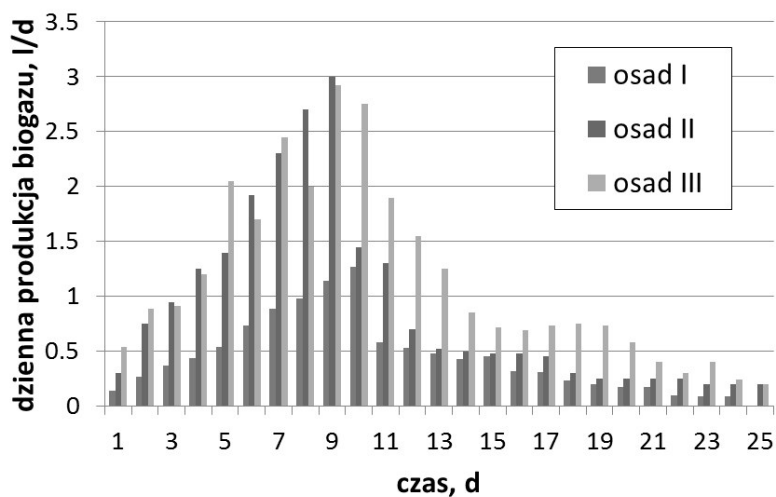
### **3. Kawitacja ultradźwiękowa**

Ultradźwięki, czyli fale dźwiękowe o częstotliwości ponad 20<sup>o</sup>kHz są niesłyszalne dla ludzkiego ucha. Znajdują one jednak zastosowanie wielu dziedzinach, między innymi w medycynie, nawigacji, przetwórstwie żywności i wielu innych. Pole ultradźwiękowe o wysokiej energii może być użyte to niszczenia błony komórkowej, a ultrasonifikacja jest jedną z technik lizy komórek [12]. Ultradźwięki o wysokiej energii wywołują w cieczy zjawisko kawitacji. Podczas kawitacji wywołanej ultradźwiękami pęcherze pary i gazu są formowane w czasie fazy rozrzedzenia fali, natomiast podczas fazy kompresji następuje przyrost ciśnienia oraz ich gwałtowny zanik. Zapadanie się pęcherzy ma charakter implozji i jest źródłem fal uderzeniowych propagujących w medium. Podczas kawitacji lokalny wzrost temperatury może sięgać nawet 400°C a ciśnienie w zapadającym się pęcherzu dochodzi do 1 000 atm. Zmiana lokalnej temperatury w okolicy formującego się lub zapadającego się pęcherza może zachodzić z gradientem ok. 110°C/s.

Poddawanie osadu nadmiernego działaniu fal ultradźwiękowych prowadzi do dezintegracji jego struktur. Obserwowana jest zarówno dyspersja fazy stałej w osadzie, jak i destrukcja błon komórkowych mikroorganizmów, co ułatwia uwalnianie się z nich substancji organicznych [13]. Stopień dezintegracji osadu zależy od energii fal ultradźwiękowych, zastosowanej metody ultrasonifikacji oraz składu i własności osadu ściekowego. Dezintegracja prowadzi do wzrostu materii organicznej w rozpuszczalnej formie, która to może być następnie konwertowana do postaci biogazu. Destrukcja mikroorganizmów w osadzie przyspiesza fermentację osadu w komorze fermentacyjnej. Po zakończeniu procesu fermentacji anaerobowej osad ściekowy zawiera mniej substancji organicznej.

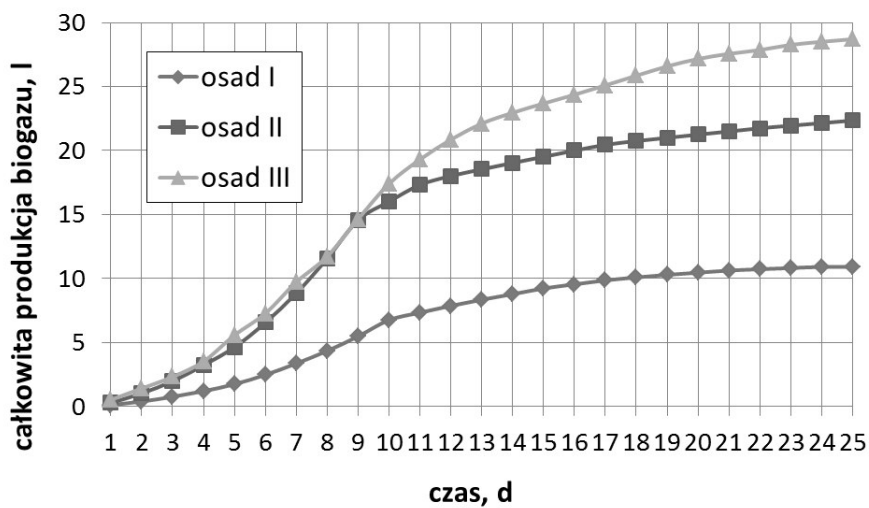
Przedstawione rezultaty są wynikiem badań opisanych w [13]. Podstawą analizy był osad nadmierny (90%) oraz osad przefermentowany (10%). Osad pochodził z komunalnej oczyszczalni ścieków. Przed procesem fermentacji metanowej poddano osad działaniu ultradźwięków o częstotliwości 20 kHz i amplitudzie 39.25 μm. Zastosowano dwa różne czasy sonifikacji: 10 minut oraz 5 minut. Następnie określono stopień dezintegracji obu próbek, przy zastosowaniu czasu sonifikacji wynoszącego 10 minut stopień dezintegracji był prawie dwukrotnie wyższy.

Kolejnym krokiem było przeprowadzenie procesu anaerobowej stabilizacji osadu nadmiarowego, który trwał 25 dni. Przebadano trzy próbki, osadu niepoddanego procesowi dezintegracji (osad I), osadu poddanego działaniu ultradźwięków przez 5 minut (osad II) oraz osadu poddanego działaniu ultradźwięków przez 10 minut (osad III). Dzienna produkcja biogazu w przypadku każdej z próbek została przedstawiona na rys. 1. W przypadku wszystkich próbek najwyższa produkcja biogazu wystąpiła w dziewiątym dniu badań. Dla osadu I było to 1.15 L, dla osadu II 2.92 L oraz dla osadu III 3 L.



Rysunek 1. Dzienna produkcja biogazu w przypadku zastosowania trzech próbek osadu, [opracowanie własne na podstawie [13]]

Przeanalizowano także całkowitą produkcję biogazu po 25 dniach stabilizacji. Wyniki przedstawiono na rys.2.



Rysunek 2. Całkowita produkcja biogazu w przypadku zastosowania trzech próbek osadu, [opracowanie własne na podstawie [13]]

#### **4. Perspektywa wykorzystania turbin gazowych w układach kogeneracyjnych małej mocy**

Aktualnie panujące trendy w branży elektroenergetycznej skupiają się na wysokosprawnym wytwarzaniu elektryczności przy jednoczesnym obniżaniu negatywnego wpływu na środowisko naturalne. Takim przykładem mogą być bieżące inwestycje budowy źródeł dużej mocy opartych na węglu kamiennym w Jaworznie i Opolu, jak i źródeł gazowych w Stalowej Woli, Włocławku i w Będzinie. Przewidywany trend nie wpływa pozytywnie na bezpieczeństwo dystrybucji i dostaw energii do końcowych odbiorców, głównie ze względu na słabo rozbudowaną i w dużej mierze przestarzałą sieć elektroenergetyczną.

Alternatywą dla budowy źródeł wytwórczych dużej mocy mogą być autonomiczne jednostki małej mocy o rozległej, wszechstronnej lokalizacji. Źródła te charakteryzowałyby się wytwarzaniem energii na potrzeby lokalnego rynku według ściśle określonych założeń. Opisywana technologia pracowałaby nie tylko zgodnie z oczekiwaniami lokalnego rynku energii, ale również wykorzystywałaby jego charakterystykę i możliwości zwiększenia efektywności pracy. Na terenach wiejskich predysponowane będą biogazownie, natomiast w obrębie zakładów wydobywczych ropy naftowej, gazu ziemnego i węgla kamiennego wykorzystywane będą układy zasilane gazami poprocesowymi.

Predysponowanymi technologiami do pracy w wymienionych warunkach są układy spalinowych silników tłokowych oraz układy turbin gazowych. Obie technologie pomimo, iż potrafią spełnić stawiane im wymagania wynikające z lokalnego rynku energii w znaczący sposób różnią się budową i charakterystyką pracy. Układy silników tłokowych ze względu na swą konstrukcją osiągać mogą moc jedynie kilku megawatów elektrycznych. W przypadku większych mocy, należy budować układy złożone z kilku równoległych pracujących silników. Tendencję przeciwną zauważyć można w turbin gazowych, gdzie to wraz ze zwiększaniem skali układu obserwuje się nie tylko zwiększanie osiągalnej mocy, ale również poprawę wskaźników eksploatacyjnych takich jak sprawność i emisja substancji szkodliwych.

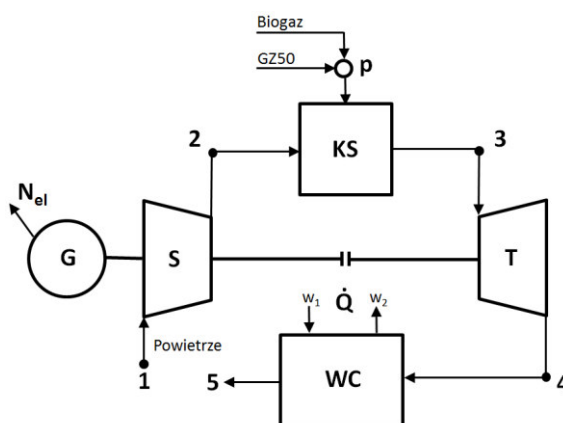
W perspektywie ostatnich lat można zauważyć wzmożone zainteresowanie wykorzystaniem układów mikroturbin gazowych do wytwarzania elektryczności i ciepła. Coraz bardziej popularne stają się układy umożliwiające zasilanie nie tylko tradycyjnym paliwem jakim jest gaz ziemny, ale również innymi alternatywnymi paliwami. Zaliczyć do nich można między innymi biogaz powstały wyniku fermentacji odpadów rolnych i hodowlanych, osadów ściekowych oraz odpadków komunalnych. Ponadto, turbiny gazowe mogą być zasilane metanem z odmetanowania kopalń węgla kamiennego, syngazem pochodzącym ze zgazowania węgla lub gazami podprocesowymi, jak na przykład gazy wielkopieczowe i koksownicze.



## 5. Model matematyczny analizowanego układu kogeneracyjnego

Przedmiotem analizy niniejszej pracy jest układ kogeneracyjny składający się z turbiny gazowej małej mocy oraz wymiennika ciepłowniczego. Głównym celem przeprowadzanej analizy jest określenie wpływu zmiennego stężenia biogazu w paliwie podstawowym, którym jest gaz ziemny wysokometanowy, na parametry pracy układu. W pracy skupiono się również na wyznaczeniu zmian w ilości wytwarzanej elektryczności i ciepła, względem zużywanego strumienia paliwa i powiązane z tym korzyści ekonomiczne. Schemat analizowanego układu został przedstawiony na rys. 3.

Model matematyczny opisywanej instalacji został wykonany za pomocą oprogramowania EBSILON Professional [15]. Pozwoliło to na wyznaczenie podstawowych parametrów pracy i charakterystyk rozpatrywanego układu, w tym również na określenie wartości osiągalnej mocy elektrycznej i cieplnej, jak i wskaźnika potrzeb własnych. Dodatkowo, wykorzystane oprogramowanie umożliwiło ocenić wpływ zastosowania domieszki biogazu do paliwa podstawowego na działanie turbiny gazowej.



Rysunek 3. Schemat analizowanego układu kogeneracyjnego z turbiną gazową (S – sprężarka, KS – komora spalania, T – turbina/ekspander, G – generator, WC – wymiennik ciepłowniczy) [opracowanie własne]

W strukturze analizowanego układu można wyróżnić dwie podstawowe grupy komponentów: turbinę gazową oraz węzeł ciepłowniczy. W skład zespołu turbiny gazowej poza podstawowymi komponentami takimi jak: sprężarka, komora spalania, ekspander i generator, dodatkowo wyróżnić można punkt przygotowania paliwa. W miejscu tym następuje przygotowanie paliwa podawanego do komory spalania. Strumień wcześniej sprężonego do wysokiego ciśnienia biogazu zostaje zmieszany z gazem ziemnym będącym paliwem podstawowym. Węzeł ciepłowniczy swoją budową nie wyróżnia się

szczególnymi cechami od innych obiektów tego typu występujących w systemach ciepłowniczych. Składa się z wymiennika przeponowego typu spaliny-woda oraz infrastruktury pomocniczej. Straty ciśnienia spalin wynikające z przepływu medium przez strukturę wymiennika pokrywane są z nadciśnienia wytworzonego przez sprężarkę i wliczane są do jej bilansu energii. Przepływ wody sieciowej przez wymiennik wymuszany jest przez pompę wody zasilanej silnikiem elektrycznym. Energia do zasilania silnika pobierana jest z generatora zespołu turbiny gazowej, lecz nie jest brana pod uwagę przy wyznaczaniu sprawności wytwarzania elektryczności netto układu turbiny gazowej. Natomiast uwzględniana jest przy bilansie i wyznaczaniu sprawności całej elektrociepłowni - układu kogeneracyjnego.

Głównymi, wykorzystywanym w pracy wskaźnikami oceny efektywności pracy układu jest sprawności obiegu  $\eta_{CHP}$  oraz sprawność wytwarzania energii elektrycznej netto przez turbinę gazową  $\eta_{el\_TG}$ .

$$\eta_{CHP} = \frac{N_{el\_TG} + \dot{Q}}{\dot{m}_{pal} \cdot Wd} \quad (1)$$

$$\eta_{el\_TG} = \frac{N_{el\_TG}}{\dot{m}_{pal} \cdot Wd} \quad (2)$$

gdzie:  $N_{el\_TG}$  – moc elektryczna netto turbiny gazowej,  $\dot{Q}$  – strumień ciepła przekazany w wymienniku ciepłowniczym,  $\dot{m}_{pal}$  – strumień paliwa,  $Wd$  – wartość opałowa paliwa.

W pracy jako paliwo podstawowe założono gaz ziemny wysokometanowy typu E [14] (dawniej GZ-50) o składzie: metan  $CH_4$  98%, etan  $C_2H_6$  1%, azot  $N_2$  1%, którego wartość opałowa wynosi ok. 49,5 MJ/kg. Paliwem mieszanym z gazem ziemnym był biogaz (metan  $CH_4$  65%, dwutlenek węgla  $CO_2$  30%, azot  $N_2$  3%, tlen  $O_2$  2%), który podawany było w zakresie 0÷50% całkowitego strumienia masowego paliwa dostarczanego do komory spalania. Wartość opałowa biogazu wynosi ok. 32,5 MJ/kg, więc jego zastosowanie jako składnika paliwa prowadzi do obniżenia wartości opałowej mieszanki paliwowej. Wprowadzono parametr  $X_{BioG}$ , który określa udział masowy biogazu w paliwie podawanym do komory spalania.

$$X_{BioG} = \frac{\dot{m}_{BioG}}{\dot{m}_{GZ50} + \dot{m}_{BioG}} \times 100\% \quad (3)$$

gdzie:  $\dot{m}_{BioG}$  – strumień gazu ziemnego,  $\dot{m}_{GZ50}$  – strumień biogazu.

Wartością wiodącą w przeprowadzanych obliczeniach jest moc elektryczna netto na zaciskach generatora wynosząca 2,0 MW. Utrzymanie stałej mocy generatora jest możliwe dzięki korekcji strumienia paliwa podawanego do komory spalania. W przeprowadzonej analizie przyjęto model mikroturbiny gazowej. Dane wejściowe do obliczeń przedstawiono w Tab. 2.

Tabela 2. Założenia do obliczeń układu kogeneracyjnego

Parametr	Wartość
Moc elektryczna, $N_{el}$	2,0 MW
Wartość opałowa gazu ziemnego, $W_{d,GZ}$	49,49 MJ/kg
Wartość opałowa biogazu, $W_{d,BioG}$	32,509 MJ/kg
udział biogazu w paliwie, $X_{BioG}$	0÷50%
Stosunek ciśnień w sprężarce, $\beta$	14
Temperatura spalin za KS, $t_3$	1100°C
Temperatura spalin za ekspanderem, $t_4$	518°C
Temperatura spalin za WC, $t_5$	100°C
Temp. wody sieciowej (zasilanie/powrót)	100°C / 40°C
Sprawność izentropowa ekspandera, $\eta_{iT}$	90%
Sprawność mech. ekspandera, $\eta_{mT}$	99%
Sprawność izentropowa sprężarki, $\eta_{iS}$	88%
Sprawność mechaniczna sprężarki, $\eta_{mS}$	99%
Sprawność generatora, $\eta_G$	99%
Straty ciepła w komorze spalania	1%
Straty ciśnienia w komorze spalania	0,1%
Ciśnienie spalin na wylocie z TG, $p_4$	1,16 bar
Straty ciśnienia w wymienniku ciepłowniczym na nitce spalin / wody	4% / 1%
Ciśnienie powietrza, $p_1$	1,15 bar
Temperatura otoczenia, $t_{ot}$	15°C

Źródło: Opracowanie własne

## 6. Wpływ wybranych parametrów na działanie układu

W tabeli 3 przedstawione zostały dane deterministyczne implementowane do modelu jak i dane wynikowe przeprowadzonych obliczeń. Dodatkowo zostały pokazane podstawowe wskaźniki oceny pracy układu. Pierwsza, wyszczególniona kolumna przedstawia dane projektowe, dla których układ kogeneracyjny osiąga parametry nominalne obliczone w trybie „design”. Dane w pozostałych kolumnach zostały otrzymane przy wykorzystaniu obliczeń w trybie „off-design”. Zgodnie z danymi przedstawionymi w tabeli 3 strumień

masowy gazu ziemnego GZ50 oraz biogazu był kontrolowany w sposób umożliwiający uzyskanie mocy elektrycznej 2,0 MW na zaciskach generatora przy jednoczesnym zachowaniu udział biogazu w paliwie  $X_{\text{BioG}}$  w zakresie 0÷50%. Zamodelowany układ kogeneracyjny z turbiną gazową, przy pracy z parametrami nominalnymi charakteryzuje się sprawnością wytwarzania elektryczności  $\eta_{\text{el\_TG}}$  na poziomie 35,71%. Natomiast sprawność obiegu  $\eta_{\text{CHP}}$  wynosi 88,03%. Przedstawione parametry pracy zostały uzyskane przy zasilaniu paliwem składającym się wyłącznie z gazu ziemnego GZ50 ( $X_{\text{BioG}}=0\%$ ) o wartości opałowej 49,5 MJ/kg. Zgodnie z przedstawionymi założeniami modelowany układ poddano analizie wrażliwości na zmianę wartości opałowej paliwa poprzez domieszkę biogazu w zakresie  $X_{\text{BioG}}= 0\div 50\%$ . Przyczynia się do zmiany wartości opałowej mieszanki paliwowej w zakresie od 49,5 do 41 MJ/kg oraz zmianę parametrów eksploatacyjnych co zostało przedstawione w tabeli 3.

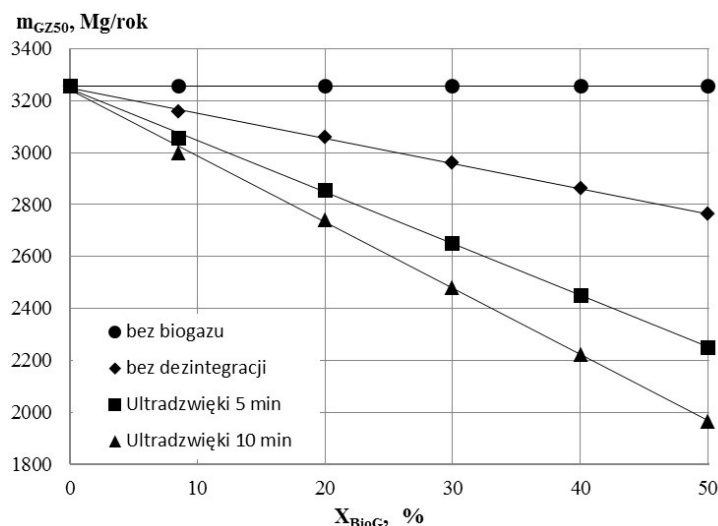
Tabela 3. Założenia do obliczeń układu kogeneracyjnego [Opracowanie własne]

Parametr	Jedn.	Dane wejściowe					
$m_{\text{GZ50}}$	kg/s	0,113	0,107	0,097	0,088	0,079	0,068
$m_{\text{BioG}}$	kg/s	0,000	0,010	0,024	0,038	0,053	0,068
Parametr	Jedn.	Dane wyjściowe					
$X_{\text{BioG}}$	%	0,1	8,6	20,0	30,0	40,0	50,0
$m_{\text{pal}}$	kg/s	0,113	0,117	0,121	0,126	0,131	0,137
$W_d$	MJ/kg	49,47	48,03	46,09	44,40	42,69	40,99
$\eta_{\text{el\_TG}}$	%	35,71	35,71	35,70	35,70	35,70	35,70
$\eta_{\text{CHP}}$	%	88,03	88,03	88,03	88,03	88,04	88,04
$Q$	MW	2,93	2,93	2,93	2,93	2,93	2,93
$N_{\text{el\_TG}}$	MW	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
$N_{\text{m\_S}}$	MW	2,43	2,43	2,43	2,42	2,42	2,42
$m_{\text{pow\_1\_}}$	kg/s	6,30	6,30	6,29	6,28	6,28	6,27
$\lambda$	-	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
$\beta$	-	14	14	14	14	14	14
$m_{\text{spal\_3}}$	kg/s	6,41	6,41	6,41	6,41	6,41	6,41
$t_2$	°C	386	386	386	386	386	386
$t_3$	°C	1100	1100	1100	1100	1100	1100
$t_4$	°C	519	519	519	519	519	519
$t_5$	°C	100	100	100	100	100	100

Źródło: Opracowanie własne

Na rys. 4 przedstawiono zależność sprawności wytwarzania energii elektrycznej  $\eta_{el\_TG}$  oraz sprawności układu kogeneracyjnego w funkcji udziału biogazu w paliwie  $X_{H_2}$ . Zastosowanie domieszki biogazu na poziomie  $X_{BioG}=50\%$  skutkuje niezauważalnym w skali eksploatacyjnej spadkiem sprawności. Zmianę sprawności pracy układu należy tłumaczyć zmianą punktu pracy, różnego od punktu nominalnego, na charakterystyce zarówno pojedynczych komponentów wchodzących w skład układu jak i całego układu CHP. Ponadto, wraz ze zwiększaniem udziału biogazu maleje wartość opałowa mieszanki paliwowej. Wymusza to konieczności zwiększenie sumarycznej ilości paliwa z 0,113 do 0,137 kg/s w celu utrzymania stałej mocy elektrycznej na zaciskach generatora. Mogła by się wydawać, iż zwiększony strumień paliwa przyczyni się do zwiększonego strumienia spalin podawanego do ekspandera, co w konsekwencji wywołać mogłoby cofnięcie się spalin z powrotem do komory spalania lub zjawisko pompażu. W analizowanym układzie opisane zagrożenia nie wystąpią, ze względu na stały strumień spalin, gdyż wzrost strumienia paliwa jest kompensowany przez zmniejszenie strumienia powietrza.

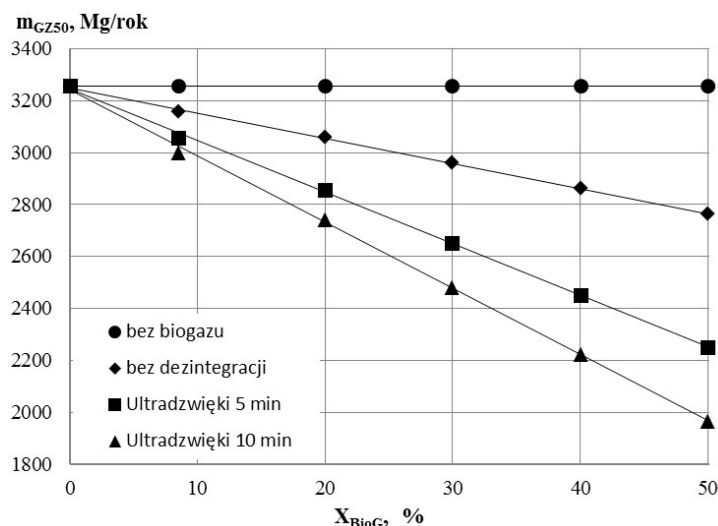
Zmniejszony strumień powietrza do komory spalania nie wpływa na współczynnik nadmiaru powietrza  $\lambda$ , który utrzymuje stałą wartości bez względu na zmianę parametru  $X_{BioG}$ . Współczynnik  $\lambda$  nie zmienia swojej wartości, gdyż ilość energii chemicznej paliwa jest stała, co wynika z założonej w tabeli 2 ilości wytwarzanej elektryczności (przy niezmienniej wartości  $\eta_{el\_TG}$ ). Dodatkowo, zmniejszenie strumienia powietrza wpływa bezpośrednio na obniżenie energochłonności sprężarki.



Rysunek 4. Sprawność wytwarzania elektryczności  $\eta_{el\_TG}$  i sprawność układu kogeneracyjnego  $\eta_{CHP}$  w zależności od udziału biogazu w paliwie  $X_{BioG}$  [opracowanie własne]

Zgodnie z przedstawionymi danymi na rysunku 5, zapotrzebowanie na gaz GZ50 analizowanego układu kogeneracyjnego przy pracy w ciągu roku przez 8000 godzin wynosić będzie 3255 Mg/a. Zastosowanie do wytwarzania biogazu osadu poddanego procesowi dezintegracji z wykorzystaniem ultradźwięków przez okres 10 minut przyczyniło się do przyrostu wytwarzanego biogazu. Z dostępnego osadu ściekowego wyprodukowano ilość biogazu, która umożliwia zasilanie turbiny gazowej strumieniem masowym wynoszącym 0,068 kg/s. Stanowi to wartość blisko o 2,6 krotnie większą ilość od bazowego strumienia biogazu (nie poddanego dezintegracji) podawanego do komory spalania. Wykorzystanie biogazu przyczynia się do zmniejszenia strumienia zużywanego gazu ziemnego przy zachowaniu stałej mocy na zaciskach generatora. Przy założonym udziale masowym biogazu wynoszącym  $X_{\text{BioG}}=50\%$  oraz czasie pracy układu CHP w ciągu roku równym  $t=8000$  h/a możliwa jest oszczędność gazu GZ50 w skali roku na poziomie 1300 Mg (tj. około 120 tys. m<sup>3</sup>) przy wykorzystaniu dezintegracji ultradźwiękowej przez 10 minut. Określona oszczędność paliwa w konsekwencji przełoży się na uzyskanie znaczącego zysku finansowego. Przy założonej cenie GZ50 wynoszącej 1,6 zł/m<sup>3</sup> można szacować oszczędności na poziomie 192,7 tys. zł rocznie.

Na podstawie przeprowadzonej symulacji pracy turbiny gazowej i otrzymanych wyników można zakładać, iż jest możliwa prawidłowa praca instalacji mikroturbiny spalającej mieszanek gazu GZ50 i biogazu. Dodatek biogazu w ilości do 50% strumienia masowego podawanego paliwa nie wpływa negatywnie otrzymane wyniki symulacji.



Rysunek 5. Roczne zużycie gazu GZ50 z uwzględnieniem ilości wykorzystywanego biogazu w zależności od udział biogazu w paliwie  $X_{\text{BioG}}$  [opracowanie własne]

## 7. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych symulacji i analiz z wykorzystaniem komercyjnego kodu w środowisku Epsilon Professional można założyć, iż możliwa jest prawidłowa praca turbiny gazowej zasilanej paliwem będącym mieszaniną gazu GZ50 i biogazu.

Dodatkowo, zastosowanie w procesie fermentacji osadów ściekowych poddanych dezintegracji z wykorzystaniem ultradźwięków wpływa na intensyfikację wytwarzania biogazu. W zależności od czasu trwania dezintegracji ultradźwiękowej, możliwe jest uzyskanie przyrostu wytwarzania biogazu w ilości nawet 2,5 krotnie większej w porównaniu do ilości biogazu wytwarzanego bez procesu dezintegracji. Większa produkcja biogazu przy niezmiennym wykorzystywanym osadzie wpływa na obniżenie zużycia gazu o blisko 120 tys. m<sup>3</sup> rocznie. Zmniejszona ilość koniecznego do zakupu surowca przyczynić może się do rocznych oszczędności rzędu 193 tys. zł.

Wyniki przeprowadzonej analizy przydatne są do interpretacji pracy układów kogeneracyjnych wyposażonych w turbinę gazową zasilaną paliwem różnym od nominalnego, w szczególności dla układów wykorzystujących biogaz pochodzący z fermentacji osadów ściekowych.

## Literatura (Styl: Literatura)

1. Bień J., Wystalska K. *Osady ściekowe. Teoria i praktyka*, Częstochowa, 2011.
2. Miksch K., Sikora J. *Biotechnologia ścieków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
3. Dymaczewski Z. *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*. PZiTS, Poznań, 2011.
4. Bień J., Neczaj E., Worwąg M., Grosser A., Nowak D., Milczarek M., Janik M. *Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 4 (2011), s. 375-384.
5. Podedworna J., Umiejewska K. *Technologia osadów ściekowych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2008, s. 114-115.
6. Margel L. *Prognozowanie procesu fermentacji metanowej mieszaniny osadów ściekowych oraz gnojowicy*, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, Białystok, 2004.
7. Bień J., Grosser A., Neczaj E., Worwąg M., Celary P. *Co-digestion of sewage sludge with different organic wastes-review*, Polish Journal of Environmental Studies Vol.2:Series of Monographs, 2010, s. 24-30.
8. Heidrich Z., Nieścier A. *Stabilizacja beztlenowa osadów ściekowych*, Monografie. Seria: Wodociągi i kanalizacja nr 4, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Warszawa, 1999.
9. Zawieja I., Wolny L. *Wpływ stopnia dezintegracji osadów ściekowych poddanych alkalicznej modyfikacji na wartość jednostkowej produkcji biogazu*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 3(2014), s. 503-512.

10. Zielewicz E. *Dezintegracja ultradźwiękowa osadu nadmiernego w pozyskiwaniu lotnych kwasów tłuszczowych*, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Nr 58, Gliwice, 2007.
11. Neczaj E., Hrut K., Grosser A., Kamizela T. *Intensyfikacja produkcji biogazu w procesie fermentacji osadów ściekowych z wykorzystaniem fizykochemicznych metod dezintegracji*, Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska, pod red. Wiśniewskiego J., Kutylowskiej M., Trusz-Zdybek A., tom 4, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2015, s. 284-291.
12. Christi Y. *Sonobioreactors: using ultrasound for enhanced microbial productivity*, TRENDS in Biotechnology, Vol. 21 No. 2 2003, s. 89-93.
13. Zawieja I, Wolny L. *Ultrasonic Disintegration of Sewage Sludge to Increase Biogas Generation*, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 27 (4) 2013, s. 491-497.
14. PGNiG (08.04.2016), [www.pgnig.pl](http://www.pgnig.pl).
15. EBSILON® Professional, Version 10.03, STEAG Energy Services GmbH.



## **Wpływ dezintegracji osadów ściekowych na wydajność pracy układu kogeneracyjnego na oczyszczalni ścieków**

### **Streszczenie**

Zasoby paliw kopalnych wyczerpują się, co sprawia, że światowe zainteresowanie odnawialnymi źródłami energii wzrasta. Jedną z alternatyw dla gazu ziemnego jest biogaz. Może on być otrzymywany z osadu ściekowego po odpowiednim przygotowaniu. Gaz fermentacyjny pojawiający się w wyniku fermentacji metanowej może być użyty do produkowania energii elektrycznej i cieplnej. W związku z tym intensyfikacja procesu powstawania biogazu jest ostatnio coraz bardziej znaczącym zagadnieniem. Dezintegracja osadu ściekowego jest to proces, w wyniku którego możliwa jest zwiększona produkcja biogazu. Jednym ze sposobów dezintegracji jest kawitacja ultradźwiękowa. Poddanie osadu działaniu fal ultradźwiękowych skutkuje zniszczeniem błon komórkowych mikroorganizmów w nim zawartych, co prowadzi do poprawy własności osadu przed jego biochemiczną stabilizacją. W rezultacie można zaobserwować przyspieszenie generacji biogazu, który następnie może być użyty do zasilania turbiny gazowej. W artykule przedstawiono analizę pracy systemu kogeneracyjnego z uwzględnieniem mieszanki biogazu i gazu ziemnego jako paliwa do turbiny gazowej. Celem badania było określenie wpływu zmiany koncentracji biogazu w paliwie na poprawną pracę systemu turbiny gazowej.

## **The influence of sewage sludge disintegration on cogeneration system performance at water treatment plant**

### **Abstract**

As the fossil fuels resources are limited, the worldwide focus on renewable energy is growing. Biogas is one of the alternatives to conventional energy source such as natural gas. It can be obtained from sewage sludge after special treatment. Fermentation gas which begins to appear as a result of methane fermentation can be used to produce electrical and thermal energy. Due to this fact, intensification of biogas production has become a significant matter recently. Disintegration is a process which can remarkably increase biogas generation. Disintegration can be performed by means of ultrasonic cavitation. After ultrasonic treatment of sewage sludge the microorganisms cells disruption can be observed. It leads to sludge properties improvement before its biochemical stabilization and as a consequence – biogas generation acceleration. Next the biogas can be used as a fuel to gas turbine. The scope of this work is cogeneration system performance analysis with consideration of biogas and natural gas mixture as fuel to gas turbine. The aim of investigation is to determinate the influence of biogas concentration changes in fuel on correct work of gas turbine system.

Tomasz Jaworski<sup>1</sup>, Agata Wajda<sup>2</sup>

## **Przegląd zastosowań pieców obrotowych**

### **1. Wprowadzenie**

Początek użytkowania pieców obrotowych datuje się na koniec XIX wieku, a dokładnie na rok 1887, kiedy to w Anglii uruchomiono pierwszą tego typu instalację, służącą do produkcji klinkieru cementowego. Przełom nastąpił w roku 1895, kiedy to światowy potentat przemysłu cementowego, firma Atlas ze Stanów Zjednoczonych, zaczął użytkować piece obrotowe. Z biegiem czasu urządzenia te na całym świecie zastąpiły z powodzeniem piece szybowe stosowane ówczesnie na szeroką skalę w przemyśle cementowym. Aktualnie można zaobserwować szerokie spektrum zastosowań pieca obrotowego w różnych dziedzinach gospodarki, począwszy od wspomnianego przemysłu cementowego, gospodarki odpadami, odlewnictwa i hutnictwa, kończąc na oczyszczaniu gruntów zanieczyszczonych produktami ropopochodnymi. Ze specyficznym rodzajem pieców obrotowych, nie działających jednak w standardowym dla tej instalacji reżimie temperaturowym, można się spotkać również w przemyśle spożywczym, a dokładniej w piekarnictwie i cukiernictwie [1, 2].

### **2. Cel pracy**

Celem pracy jest zestawienie aktualnie możliwych zastosowań pieców obrotowych oraz dokonanie charakterystyki urządzenia w zakresie ogólnym, oraz w rozpatrywanych możliwościach zastosowań.

### **3. Charakterystyka pieca obrotowego**

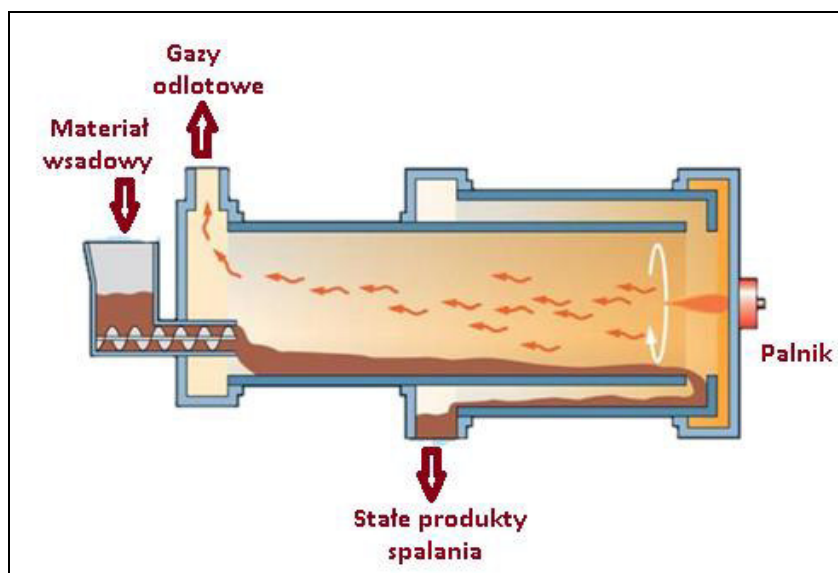
Rozpatrując budowę pieca obrotowego należy wziąć pod uwagę wszystkie elementy, wśród których piec obrotowy stanowi kluczową, ale niekiedy niewielką część. Sam piec obrotowy stanowi najczęściej cylindryczny, wydłużony, stalowy walczek o określonej średnicy, który od wewnątrz został zabezpieczony poprzez wyłożenie materiałem ogniotrwałym. Pracuje on wykonując obroty wokół własnej osi z prędkością obrotową zawierającą się w przedziale 0,25 - 4,5 obrotów/minutę. Równie istotny jest fakt, iż piec jest pochylony pod niewielkim kątem do podłoża. Jest to zabezpieczenie przed niewłaściwym przemieszczaniem się wsadu [2-4].

---

<sup>1</sup> Tomasz.Jaworski@polsl.pl, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska

<sup>2</sup> Agata.Wajda@polsl.pl, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska

Podany do komory paleniska wsad przemieszcza się dzięki obrotom pieca. Materiał po podaniu znajduje się w dolnej części komory spalania pieca obrotowego, następnie podnosi się aż do osiągnięcia określonej wysokości na wymurówce, po czym zsuwa się ponownie w dół w stronę pochylenia pieca, co sprawia, że wsad nieustająco jest w ruchu, kierując się w stronę wylotu z pieca. Charakterystyka ruchu materiału w piecu obrotowym sprawia, że piec obrotowy można określić jako przeciuprądowy wymiennik ciepła. Oznacza to, że wsad w piecu jest nieustannie ogrzewany przez spaliny, powstałe w wyniku spalania paliwa doprowadzanego do procesu z drugiej strony pieca, i osiąga bardzo wysokie temperatury [3÷5]. Poniżej zamieszczono ogólny schemat pieca obrotowego.



Rysunek 1. Schemat pieca obrotowego [6]

Oprócz pieca obrotowego, instalacja składa się z następujących części składowych:

- system magazynowania i podawania wsadu,
- system przygotowania i podawania paliwa,
- zewnętrzne i wewnętrzne wymienniki ciepła,
- urządzenie chłodzące wypalony produkt,
- system oczyszczania i monitorowania spalin [2, 7].

Ważnym aspektem budowy pieca obrotowego jest zastosowanie odpowiedniej wymurówki ogniotrwalej do wyłożenia wnętrza pieca. W zależności od rodzaju materiału wsadowego oraz rodzaju procesu w

poszczególnych strefach pieca, stosuje się różne materiały ogniotrwałe. We wnętrzu pieca obrotowego można wyróżnić kilka stref odpowiedzialnych za realizację zróżnicowanych zadań. Każda z nich podlega innym obciążeniom, w związku z czym istotne jest dobranie odpowiedniego materiału ceramicznego do wyłożenia wnętrza pieca. Zasadniczo można wyróżnić trzy strefy realizacji procesu termicznego w piecu obrotowym. Są to: podgrzewanie, wypalanie, studzenie. Dodatkowo można rozważyć materiały, z których są wykonane elementy takie jak głowice i palnik. Natomiast wśród materiałów ogniotrwałych wymurówek najczęściej stosuje się materiały szamotowe, betonowe, wysokoglinowe czy też magnezjowe z domieszkami [2, 8, 9].

Poniżej zestawiono rodzaje materiału ogniotrwałego dla poszczególnych stref występujących w piecu obrotowym.

Tabela 1. Rodzaje materiału wymurówki pieca obrotowego

Strefa pieca	Rodzaj materiału wymurówki
Podgrzewanie	Szamotowe, Wysokoglinowe, Betonowe
Wypalanie (spiekanie)	Szamotowe, Wysokoglinowe, Magnezjowe Magnezjowo-chromitowe, Magnezjowo-spinelowe, Dolomitowe (tylko pod napiekami)
Studzenie	Szamotowe, Wysokoglinowe, Magnezjowo-chromitowe, Betonowe
Głowice i palnik	Szamotowe Betonowe ogniotrwałe Masy lub betony wysokoglinowe

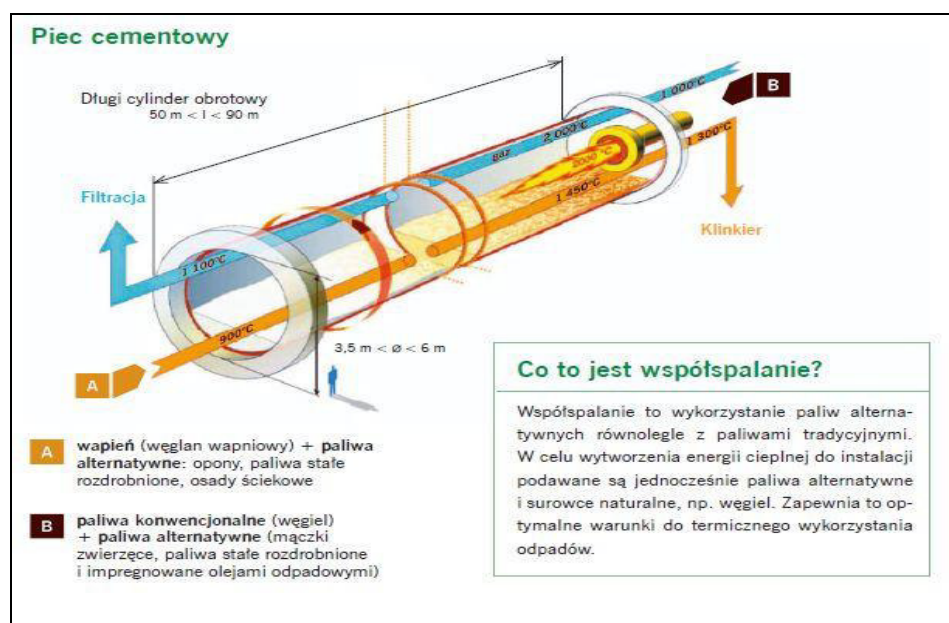
Źródło: [2]

## 4. Zastosowanie pieców obrotowych

### 4.1. Przemysł cementowy

Produkcja klinkieru cementowego w piecu obrotowym jest realizowana na szeroką skalę przez dziesięciolecia. Jednak pomimo tak długiego okresu użytkowania jest to technologia podlegająca ciągłym ulepszeniom w zakresie poprawienia parametrów procesu. Należy zaznaczyć, że wytwarzanie klinkieru jest wysoce energochłonne i dodatkowo charakteryzuje się niską sprawnością, wynikającą z wysokich strat ciepła wraz z uchodzącymi gazami odlotowymi i nadmiarowym powietrzem [1, 9, 10].

Substraty w tym procesie stanowią wapienie, margle, gliny oraz niezbędne do przeprowadzenia procesu paliwo. Wypalanie klinkieru zachodzi w bardzo wysokich temperaturach rzędu 1400 °C do 2000 °C występującej w niektórych obszarach pieca. Skutkuje to ogromnym zapotrzebowaniem na energię, które w latach ubiegłych było w zdecydowanym udziale pokrywane przez paliwa konwencjonalne. Stanowiło to dość istotny problem zarówno pod kątem ekonomicznym jak i środowiskowym, dlatego też czyniono starania, aby móc zastosować inne źródła energii, przy równoczesnym zwiększaniu efektywności instalacji. Dało to pozytywny efekt w warunkach krajowych jakim jest pokrywanie zapotrzebowania na energię w około 40% przez alternatywne źródło energii jakim są palne frakcje odpadów, które są współspalane z konwencjonalnym nośnikiem energii. Jest to metoda stosowana również w innych krajach europejskich, przy czym Polska w porównaniu z innymi krajami znajduje się na drugim miejscu, tuż za Niemcami, którzy zastępują paliwa tradycyjne w ponad 60%. Kolejnymi wymiernymi korzyściami opisanych praktyk jest ograniczenie ilości odpadów trafiających na składowiska oraz znikoma uciążliwość środowiskowa procesu, wynikająca z neutralizacji i trwałego związania produktów ubocznych, takich jak kwaśne produkty spalania oraz popiół [2, 4, 11, 12].



Rysunek 2. Schemat instalacji współspalania paliwa alternatywnego w cementowym piecu obrotowym [13]

Na rys.2. zamieszczono graficzne przedstawienie substratów i produktów biorących udział w produkcji klinkieru wraz z parametrami procesu. Przykładową instalację stanowi tu długi, cylindryczny piec obrotowy, do którego są podawane z jednej strony substraty będące bazą do produkcji klinkieru-wapień, a drugiej paliwo konwencjonalne. Paliwo alternatywne, składające się z substancji odpadowych jak: tworzywa sztuczne, guma, mączki zwierzęce itd. stanowiące podstawowy wsad energetyczny procesu wypalania klinkieru, jest podawane z obydwu stron, nie zakłócając jakościowo procesu produkcji cementu [4, 12, 13].

#### **4.2. Gospodarka odpadami**

Termiczne przekształcanie odpadów w piecu obrotowym jest jedną z niewielu metod realizujących proces unieszkodliwiania praktycznie każdego rodzaju odpadu niebezpiecznego. Przekształca on odpady o konsystencji stałej, półpłynnej, ciekłej oraz [5]. Spalanie odpadów w piecu obrotowym wymaga wyposażenia instalacji w pionową komorę dopalania umiejscowioną u wylotu spalin. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rozwoju, z dnia 21 stycznia 2016 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstałymi w wyniku tego procesu, proces spalania odpadów musi przebiegać w określonej temperaturze minimalnej wynoszącej 850 °C lub 1100 °C w zależności od zawartości chloru w odpadach. Równie istotny jest czas przebywania spalin w komorze dopalania, który powinien wynosić minimum 2 sekundy.

Zastosowanie omawianej instalacji w stosunku do grupy odpadów niebezpiecznych ma swoje uzasadnienie. Otóż często zawierają one substancje, które w wyniku działania podwyższonej temperatury przechodzą w szkodliwe związki lotne. Dalsze postępowanie z tymi gazami wymaga zastosowania wysokich temperatur w komorze dopalania oraz stosunkowo długiego czasu przebywania w tej strefie. Piec obrotowy zapewnia wskazane warunki zarówno w zakresie temperatur, które oscylują w granicach 900-1200 °C oraz czasu przebywania spalin w komorze dopalania dłuższego niż wymagany. Dodatkowo spełnienie standardów emisyjnych z instalacji termicznego przekształcania odpadów zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2014 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów jest osiągnięte przez zastosowanie układu oczyszczania spalin, składającego się z odpowiednio dobranego ciągu elementów [12, 14, 15].

W tabeli 2 znajduje się zestawienie działających obecnie w Polsce spalarni odpadów niebezpiecznych, wykorzystujących piec obrotowy, wraz z rodzajami unieszkodliwianych odpadów, zdolnościami przerobowymi oraz podstawą prawną działania instalacji [17].

Tabela 2. Instalacje pieców obrotowych działające w Polsce

L.p	Nazwa i adres podmiotu zarządzającego	Rodzaj decyzji/ podstawa prawna	Kod odpadu zgodnie z Rozp. Min. Środowiska w sprawie katalogu odpadów[17]	Zdolności przerobowe (Mg/rok)
1	Orlen – Eko Sp. z o.o. 09-411 Płock ul. Chemików 7	Pozwolenie zintegrowane WŚR.I.6640/15/ 16/04/05	Odpady niebezpieczne z grup: 05, 07, 08, 13, 14, 15,16	50 000
2	Zakład Utylizacji Odpadów Sp. z o.o. Instalacja Termicznego Przekształcania Odpadów 62-510 Konin ul. Sulańska 11	Pozwolenie zintegrowane SR.II-11.6620- 105/06	Odpady niebezpieczne z grup: 02, 06, 08, 11, 12, 12, 14, 15, 16, 17, 19, 20	2 000
3	RAF-EKOLOGIA Sp. z o.o. Spalarnia odpadów przemysłowych i medycznych 38-460 Jedlicze ul. Trzecieckiego 14	Pozwolenie zintegrowane ŚR.IV-6618- 23/1/06	Wszystkie odpady niebezpieczne z grup: 01, 02, 03, 05, 06, 07, 08, 09, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20.	10 000
4	EKO –TOP Sp. z o.o. Utylizacja odpadów medycznych i przemysłowych 35-078 Rzeszów ul. Hetmańska 120	Decyzja Marszałka Województwa Podkarpackiego OS- III.7221.20.2012 .MM	Wszystkie odpady niebezpieczne z grup: 01, 02, 03, 05, 06, 07, 08, 09, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20.	2 472
5	Port Service Termiczne przekształcanie odpadów niebezpiecznych 80-601 Gdańsk ul. Mjr H. Sucharskiego 75	Pozwolenie zintegrowane ŚR/Ś.II/6619/5/2 004/2005	Wszystkie odpady niebezpieczne z grup: 01, 02, 03, 05, 06, 07, 08, 09, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20.	16 000

Tabela 2 cd. Instalacje pieców obrotowych działających w Polsce

L.p	Nazwa i adres podmiotu zarządzającego	Rodzaj decyzji/ podstawa prawna	Kod odpadu zgodnie z Rozp. Min. Środowiska w sprawie katalogu odpadów[17]	Zdolności przerobowe (Mg/rok)
6	Zakład Utylizacji Odpadów Szpitalnych i Komunalnych 40-241 Katowice ul. Hutnicza 8	Pozwolenie zintegrowane ŚR-II-6620-22/18/2/D/04	18 01 02*18 01 03* 18 01 06*18 01 08* 18 01 10*18 01 80* 18 01 82*18 02 02* 18 02 05*18 02 05*	2 000
7	Struga S.A. 88-111 Rojewo Jezuicka Struga 3	b.d.	02 01 80*02 02 80* 18 02 02*19 02 11* 19 08 10*	21 080
8	Zakład Energetyki Blachownia 47-225 Kędzierzyn-Koźle ul. Szkolna 15	Decyzja Marszałka Województwa Opolskiego DOŚ.IV-MK-7638-2-3/08	Wszystkie odpady niebezpieczne z grup: 01, 02, 03, 05, 06, 07, 08, 09, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20.	2 450
9	Eco-Abc Sp. z o.o. Zakład Termicznej Utylizacji Odpadów 97-400 Bełchatów ul. Przemysłowa 7	b.d.	Odpady niebezpieczne z grupy 18	4 140
10	„Sarp” Dąbrowa Górnicza Sp. z o.o. 42-523 Dąbrowa Górnicza Ul. Koksownicza 16	Decyzja Marszałka Województwa Śląskiego DOŚ. 7660S/2013	Wszystkie odpady niebezpieczne z grup: 01, 02, 03, 05, 06, 07, 08, 09, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20.	50 000

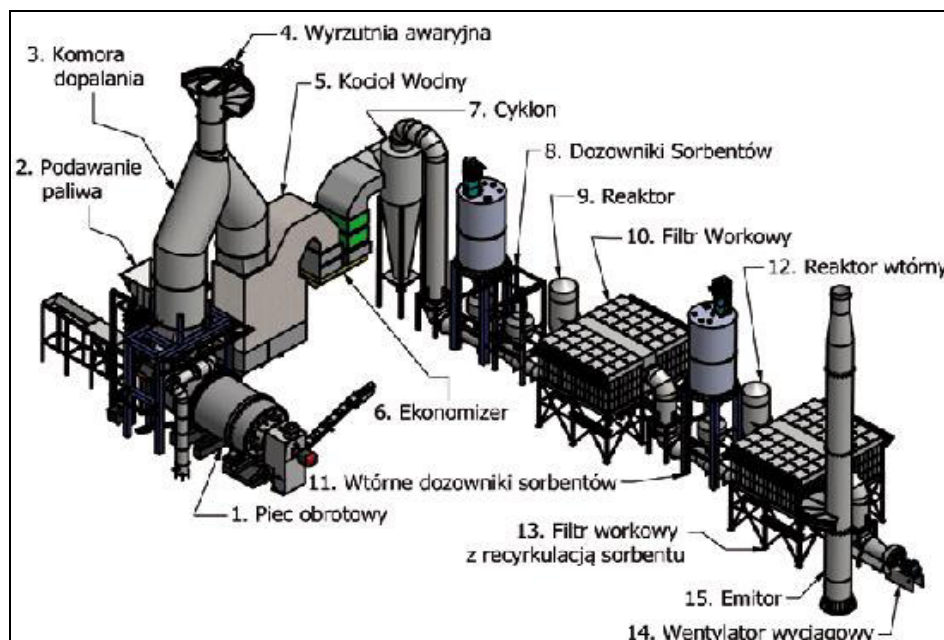
b.d. brak danych

\* odpady niebezpieczne

Źródło: [16]

Instalacja termicznego przekształcania odpadów niebezpiecznych z zastosowaniem pieca obrotowego mimo stosowania pierwotnych metod ograniczających powstawanie zanieczyszczeń powinna posiadać układ odpylania i oczyszczania spalin. Wynika to z konieczności dopełnienia wymogów emisyjnych dla tego typu instalacji ustalonych przez ustawodawcę. Kolejnym ważnym aspektem jest możliwie najbardziej efektywny odzysk energii, najczęściej wykorzystywanej na potrzeby własne instalacji [14, 15].





Rysunek 3. Instalacja termicznego przekształcania odpadów w piecu obrotowym [18]

Powyżej na rys. 3. przedstawiono przykładowy schemat instalacji do termicznego unieszkodliwiania odpadów i odzysku energii, wykorzystywanej przez zakład w celach energetycznych [18]. Moc instalacji to około 10MWth. Po podaniu i spalaniu odpadów w piecu obrotowym, w komorze spalania powstają dwa główne produkty. Są to: popiół, który zsypuje się do zgrzeblowego odzūżlacza i transportowany jest do kontenera, oraz gorące spaliny, które uchodzą do komory dopalania. Po dopaleniu palnych frakcji gazowych, spaliny wędrują do kotła odzysknicowego, tu kotła wodnego, gdzie oddają energię cieplną. Zachodzi wytworzenie gorącej wody energetycznej, która stanowi nośnik ciepła na potrzeby ciepłej wody użytkowej lub pary. Dalsza droga schłodzonych gazów spalinowych przebiega przez szereg urządzeń stanowiących system oczyszczania spalin. Cyklon oraz filtr workowy służą do odpylania, natomiast dozowniki sorbentów pozwalają na związanie szkodliwych gazów kwaśnych w związki wapniowe, w układzie dwóch filtrów workowych z zastosowaniem odpowiednich sorbentów następuje również redukcja związków organicznych oraz rtęci. Jest to jeden z wielu przykładów prowadzenia procesu spalania w piecu obrotowym. Na końcu znajdują się wentylator wyciągowy oraz emisor wyposażony w urządzenie monitorujące skład spalin, a tym samym poziom dopełnienia wymogów emisyjnych z instalacji tego typu [18]. Należy również wspomnieć o możliwości wykorzystania pieca obrotowego w innych procesach termicznego przekształcania paliw i odpadów. Piec ten jest

wykorzystywany zarówno w procesie zgazowania i pirolizy. W tym drugim przypadku wsad paliwowy jest ogrzewany na drodze przewodzenia od podwójnego płaszcza pieca, ogrzewanego np. gorącymi spalinami [5].

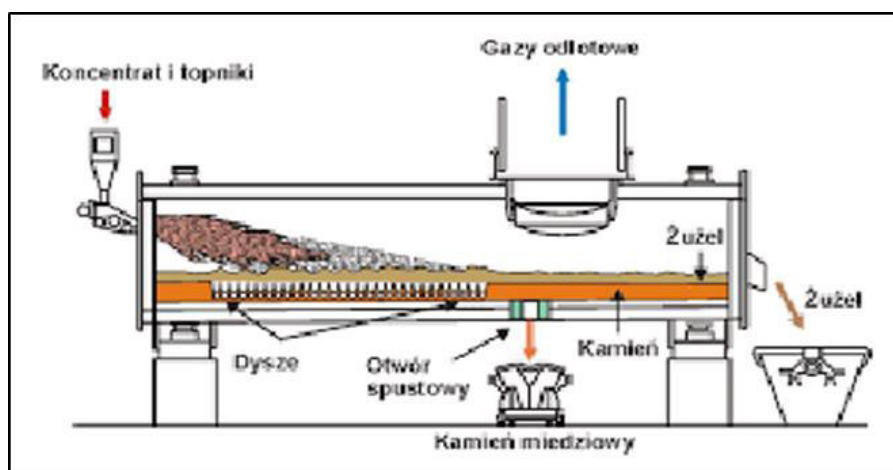
### **4.3. Hutnictwo i odlewnictwo**

Przemysł metalurgiczny jest kolejną gałęzią gospodarki, w której użytkowanie pieców obrotowych jest szeroko rozpowszechnione. Piece te wyposażone w palniki olejowo-powietrzne od wielu lat są wykorzystywane do wytwarzania odlewów metali nieżelaznych. Jednak dopiero zastosowanie palników tlenowo-powietrznych pozwoliło na wykorzystanie omawianej instalacji również do wytapiania żeliwa, co wcześniej nie było możliwe ze względu na brak zapewnienia odpowiednio wysokiej temperatury atmosfery piecowej. Wytwarzanie odlewów z żeliwa jest dobrym przykładem ukazującym zalety technologii omawianego rodzaju pieca w odlewnictwie. Piece obrotowe wyposażone w palniki paliwowo-tlenowe okazują się być bardziej wydajne niż stosowane dotąd standardowo tak zwane żeliwiaki czy piece tyglowe. Wśród korzyści można również wymienić średnio o połowę mniejszy koszt inwestycyjny, przy zachowaniu pełnej elastyczności co do doboru wsadów i technologii, ułatwiony rozruch, mniejsze koszty odpylania, możliwość szybkiej zmiany rodzaju stopu oraz wytwarzanie niezanieczyszczonego wtrąceniami, na przykład siarką, produktu końcowego [3].

Hutnictwo również z powodzeniem wykorzystuje piece obrotowe chociażby w przetwarzaniu miedzi. Ciekawą i innowacyjną instalacją jest piec anodowy obrotowy, opalany pojedynczymi palnikami zlokalizowanymi w dennicy pieca, który ma tę przewagę nad innymi instalacjami realizującymi proces rafinacji miedzi, że w znaczący sposób zmniejsza zużycie gazu ziemnego w fazie napełniania i wygrzewania pieca oraz zwiększa jednorodność pola temperatur i składu chemicznego w kąpielii metalicznej pieca. Oprócz rafinacji miedzi warto wspomnieć o zastosowaniu pieców obrotowych do rafinacji innych metali jak chociażby aluminium, w tym również aluminium odpadowe z dodatkiem żelaza, które to substancje można spotkać w elementach samochodowych takich jak aluminiowe bloki silników wyłożone żelazem. W przechyłnych piecach obrotowych ten rodzaj materiału złomowego może zostać poddany przeróbce bez konieczności wstępnego oddzielenia żelaza, co stanowiłoby spory koszt. Przewaga tej technologii widoczna jest również podczas przeróbki wiórów, gdzie unika się przeprowadzania takich procesów jak oddzielenie wiórów od chłodziwa i smarów oraz ich suszenie i brykietowanie [3, 19, 20].

Na rys.4 przedstawiono piec obrotowy stosowany do wytopu kamienia miedziowego w procesie Norandy. Piec ma 20 m długości oraz 5 m średnicy. Tlen, niezbędny do przeprowadzenia procesu, wdmuchiwany jest dyszami poprzez warstwę ciekłego kamienia, która ma grubość około 50 cm. W strefie granicznej żużla i kamienia występują turbulencje, które sprzyjają reakcjom

między tymi ośrodkami. Oddzielenie kamienia od żużla następuje w miejscu pozbawionym dysz, gdzie znajdują się otwory spustowe dla obu produktów [20].



Rysunek 4. Piec obrotowy służący do wytopu kamienia miedziowego [20]

#### 4.4. Oczyszczanie gruntów

Kolejnym możliwym zastosowaniem pieców obrotowych jest obróbka cieplna gruntu celem usunięcia zanieczyszczeń ropopochodnych, czyli związków organicznych, wśród których najliczniejszą grupę stanowią węglowodory. Jest to jedna z metod *ex situ*, co oznacza, że zachodzi poza pierwotną lokalizacją gruntu w dedykowanej procesowi instalacji, do której dostarczany jest zanieczyszczony materiał. Realizacja procesu może przebiegać w warunkach zarówno tlenowych jak i beztlenowych. W obu przypadkach najbardziej efektywną technologią jest dwustopniowy system oczyszczania termicznego. Spalanie zanieczyszczeń węglowodorowych polega na podgrzaniu gruntu do temperatury rzędu 600 °C, kiedy można zauważyć oddzielenie substancji zanieczyszczającej, która przeszła w stan lotny, od ziaren gruntu. W drugim etapie ma miejsce dopalanie wcześniej powstałych szkodliwych, gazowych związków węglowodorowych w temperaturze 900-1100 °C, które celem ostatecznego oczyszczenia trafią do systemu oczyszczania gazów odlotowych. Oczyszczony grunt, po wychłodzeniu może zostać ponownie wykorzystany. Piroliza zanieczyszczonego gruntu zachodzi w zbliżonym reżimie temperaturowym – 650 °C, natomiast w późniejszym etapie faza lotna, zwana gazem pirolitycznym, podlega całkowitemu spalaniu w komorze spalania w temperaturze 1000-1100 °C. Również tu można mówić o ponownym wykorzystaniu gruntu w miejscu jego pobrania lub do rekultywacji terenów zdegradowanych [21, 22].

## 5. Podsumowanie

Piece obrotowe, mogące się poszczycić ponad stu letnią historią użytkowania, znajdują liczne zastosowania w gospodarce, zarówno na etapie produkcji nowych wyrobów, jak i postępowania z materiałem odpadowym. Aktualny rynek innych metod termicznych nie wskazuje na możliwość zrezygnowania z pieców obrotowych. Można wręcz obserwować nieustający rozwój tej techniki oraz coraz szersze jej wykorzystanie dzięki odpowiednim przekształceniom. Specyfika urządzenia pozwala na wykorzystanie go w procesach wymagających wysokich temperatur, dobrego wymieszania wsadu oraz długiego czasu przebywania w komorze dopalania. Skutkuje to zastosowaniem tego rodzaju pieca do unieszkodliwiania najtrudniejszych do zagospodarowania - odpadów niebezpiecznych, produkcji cementu oraz przekształcania metali w przemyśle hutniczo-odlewniczym. Poza badaniami mającymi na celu poszukiwanie coraz to nowych zastosowań pieców obrotowych, równolegle czyni się starania ograniczenia ilości wykorzystywanej do procesu energii oraz minimalizowania strat. Pomimo osiągnięcia pewnych sukcesów w tej kwestii, obserwuje się dążenie do dalszego poprawiania parametrów pracy instalacji. Stanowi to dobrą prognozę dla wykorzystywania pieca obrotowego w różnych sektorach gospodarki.

## Literatura

1. Duda J., Wasilewski M., Duczkowska-Kądziel A., *Kierunki rozwoju konstrukcji cementowego pieca obrotowego*, Logistyka 6/2014.
2. Piech J., *Piece ceramiczne i szklarskie*, Wydawnictwo AGH, Kraków 2001 ISBN 83-88408-02-X , s. 106-130.
3. Strzeszewski R., *Stosowanie pieców obrotowych w odlewniach żeliwa*, Krzepnięcie Metali i Stopów, Rok 2000, Rocznik 2, Nr 44, PAN- Katowice PL ISSN 0208-9386.
4. <http://winntbg.bg.agh.edu.pl/skrypty2/0063/R15.pdf> , strona własna Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.
5. Jaworski T., *Problematyka modelowania matematycznego procesów termicznego przekształcania odpadów stałych*, Piece przemysłowe i kotły 1/2015.
6. <http://www.eisenmann.com/en/products-and-services/environmental-technology/waste-disposal/rotary-kiln.html>, strona własna przedsiębiorstwa Eisenmann.
7. Jelonek J., *Spalanie odpadów niebezpiecznych*, Ekologia przemysłowa, 3/2008, s. 18-20.
8. Guziec M., *Specyfikacja techniczna wykonania i odbioru robót*, Wymurówka z wyrobów szamotowych pieca obrotowego w hali technologicznej Instytutu Materiałów Budowlanych w Krakowie.
9. Duda J., Siemiątkowski G., *Innowacyjna metoda identyfikacji, uszkodzeń i planowania remontu wyłożenia ogniotrwałego w piecu obrotowym*, s. 355-368.
10. Sperber J., Burgard R., Duennes F.J., *Nowatorskie rozwiązania stosowane w wymurówkach pieców na przykładzie spalarni odpadów niebezpiecznych*, Piece przemysłowe i kotły I-II/2014.

11. Duczkowska-Kądziel A., Duda J., *Odpady komunalne i przemysłowe alternatywnymi surowcami i paliwami w procesie produkcji cementu*, Prace ICI MB, Rok 2014, Nr 18.
12. Bąbelewski P., *Współspalanie paliw alternatywnych w cementowniach Cemex Polska*, prezentacja Cemex Polska Cementownia Rudniki, czerwiec 2012, Warszawa.
13. <https://adrianczajkowski.wordpress.com/2012/02/20/piec-cementowy-idealny-dowspolspalania-paliw-alternatywnych/>.
14. Rozporządzenie Ministra Rozwoju z dnia 21 stycznia 2016 roku w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstałymi w wyniku tego procesu, Dz.U.2016, poz. 108, tom 1.
15. Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2014 roku w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów Dz.U. 2014, poz.1546.
16. Jakubowski M., *Termiczne przekształcanie odpadów niebezpiecznych*, praca dyplomowa, Gliwice, czerwiec 2013.
17. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 roku w sprawie katalogu odpadów, Dz.U.2014, poz. 1923.
18. [http://www.ekokogeneracja.com/?page\\_id=45#](http://www.ekokogeneracja.com/?page_id=45#), strona własna przedsiębiorstwa Ekokogeneracja.
19. Kolczyk E., Mieczkowski Z., Krawiec G., *Zastosowanie modelowania numerycznego do poprawy efektywności opalania pieca anodowego obrotowego*, Rudy i Metale Nieżelazne, R. 58 nr 1/2013, s. 11-18.
20. [http://home.agh.edu.pl/~zmsz/pl/pliki/mmn/MMN\\_W03\\_MIEDZ2.pdf](http://home.agh.edu.pl/~zmsz/pl/pliki/mmn/MMN_W03_MIEDZ2.pdf), strona własna Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.
21. Lewkiewicz-Małysa A., Rogowska-Kwas R., Winid B., *Redukcja zawartości węglowodorów zanieczyszczających środowisko naturalne*, Wiertnictwo Nafta Gaz, Rok 2008, Tom 25, Zeszyt 2.
22. Radwan K., Ślosorz Z., Rakowska J., *Efekty środowiskowe usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych*, Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza, nr 3/2012, s. 107-114.

## **Przegląd zastosowań pieców obrotowych**

### **Streszczenie**

Piec obrotowy pierwszy raz oddano do użytku pod koniec XIX wieku w Anglii. Budowę pieca można scharakteryzować jako pochylony pod niewielkim kątem do podłoża cylinder wykonujący obroty wokół własnej osi. Początkowo był stosowany jedynie w przemyśle cementowym do wypieku klinkieru cementowego. Wraz z rozwojem techniki, piec obrotowy znalazł również zastosowanie w innych gałęziach gospodarki, takich jak gospodarka odpadami, hutnictwo, odlewnictwo czy remediacji gleb.

## **Review of applications rotary kilns**

### **Abstract**

The rotary kiln for the first time put into use at the end of the nineteenth century in England . The construction of the furnace can be characterized as tilted at a slight angle to the ground performing cylinder rotation around its axis. Initially it was only used in the cement industry to burn cement clinker . With the development of technology , rotary kiln has also found applications in other industries , such as waste management , metallurgy , casting and soil remediation.

Łukasz Kohlbrenner<sup>1</sup>

## **Układ pomiarowy do identyfikacji parametrów silnika reluktancyjnego**

### **1. Wprowadzenie**

Rosnące zainteresowanie maszynami reluktancyjnymi SynRM wymaga prowadzenia badań oraz opracowywania nowych modeli matematycznych. Do identyfikacji parametrów elektromechanicznych przetworników energii wykorzystuje się różne metody pomiarowe. Metody te mogą być podzielone na dwie główne grupy [1÷3]:

- analizę statyczną - badania przeprowadza się bez obciążenia oraz pomija się zjawiska przejściowe [4]. Metoda ta umożliwia wyznaczenie wyidealizowanego modelu maszyny,
- analizę dynamiczną - badania wykonuje się metodą zaniku prądu.

Większość metod pomiarowych wymaga odłączenia badanego elektromechanicznego przetwornika energii od napędzanego urządzenia i podłączenia go do specjalistycznej aparatury pomiarowej. W artykule opisano układ pomiarowy do identyfikacji parametrów silnika reluktancyjnego z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody zaniku prądu stałego. Proponowana metoda umożliwia wyznaczenie charakterystyki strumieniowo-prądowej poprzez równoczesny pomiar dwóch prądów fazowych [5÷7]. Metoda ta ma zostać zaimplementowana w układzie sterowania przekształtnikiem, co umożliwiłoby identyfikację parametrów silnika w miejscu jego zainstalowania.

### **2. Cel pracy**

Hamiltonowski model matematyczny maszyny elektrycznej wymaga wyznaczenia charakterystyki strumieniowo-prądowej dla modelowanej maszyny. Charakterystyka synchronicznej maszyny reluktancyjnej jest wielowymiarowa i nieliniowa ze względu na zjawisko nasycania się obwodu magnetycznego. Proces projektowania algorytmu sterowania wymaga zastosowania dokładnego modelu matematycznego. W celu oszacowania błędów wynikających z uproszczeń w modelowaniu polowym konieczne jest opracowanie metody pomiarowej umożliwiającej wyznaczenie charakterystyki strumieniowo-prądowej na obiekcie rzeczywistym. Celem badań było opracowanie układu pomiarowej identyfikacji parametrów silnika

---

<sup>1</sup> Lukasz.Kohlbrenner@polsl.pl, Katedra Mechatroniki, Wydział Elektryczny, Politechnika Śląska, <http://mechatronika.polsl.pl/>

reluktancyjnego z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody zaniku prądu stałego. Zmodyfikowana metoda zaniku prądu stałego polega na:

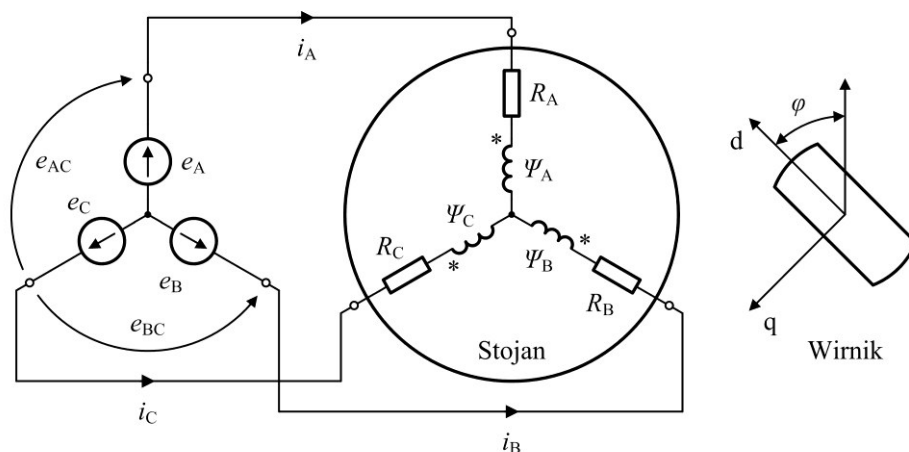
- zasileniu układu pomiarowego z dwóch źródeł napięcia stałego,
- przeprowadzeniu pomiarów w różnych położeniach wirnika badanej maszyny,
- przeprowadzeniu pomiarów dla różnych wartości prądów w badanych fazach,
- obliczeniu strumieni sprzężonych.

### 3. Model Hamiltona synchronicznego silnika reluktancyjnego

W analizie elektromechanicznych przetworników energii wykorzystuje się równania Lagrange'a i Hamiltona [8÷10]. W przypadku modelu matematycznego wykorzystującego formalizm Hamiltona równanie obwodu elektrycznego ma postać (1):

$$\frac{d}{dt} \Psi = u - R i(\varphi, \Psi) \quad (1)$$

gdzie:  $\Psi$  – wektor strumieni sprzężonych,  $u$  – wektor uogólnionych napięć zewnętrznych,  $R$  – macierz rezystancji,  $i$  – wektor prądów uogólnionych,  $\varphi$  – współrzędna mechaniczna wirnika.



Rysunek 1. Model silnika reluktancyjnego z uzwojeniem 3-fazowym połączonym w gwiazdę [opracowanie własne na podstawie [10]]



Podstawowym problemem w zastosowaniu powyższej zależności jest identyfikacja symulacyjna [10] lub pomiarowa charakterystyki strumieniowo-prądowej. W artykule skoncentrowano się na metodach pomiarowych.

Na rysunku 1 przedstawiono model silnika reluktancyjnego z uzwojeniem 3-fazowym połączonym w gwiazdę bez wyprowadzonego przewodu zerowego. Równanie Hamiltona (2) dla przedstawionego modelu ma następującą postać:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \Psi_{AC} \\ \Psi_{BC} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{AC} \\ e_{BC} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} R_A + R_C & R_C \\ R_C & R_B + R_C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_A \\ i_B \end{bmatrix} \quad (2)$$

gdzie:  $\Psi_{AC}$ ,  $\Psi_{BC}$  – międzyfazowe strumienie sprzężone,  $e_{AC}$ ,  $e_{BC}$  – napięcia międzyfazowe,  $i_A$ ,  $i_B$  – prądy fazowe będące równocześnie prądami oczkowymi,  $R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_C$  – rezystancje uzwojeń silnika.

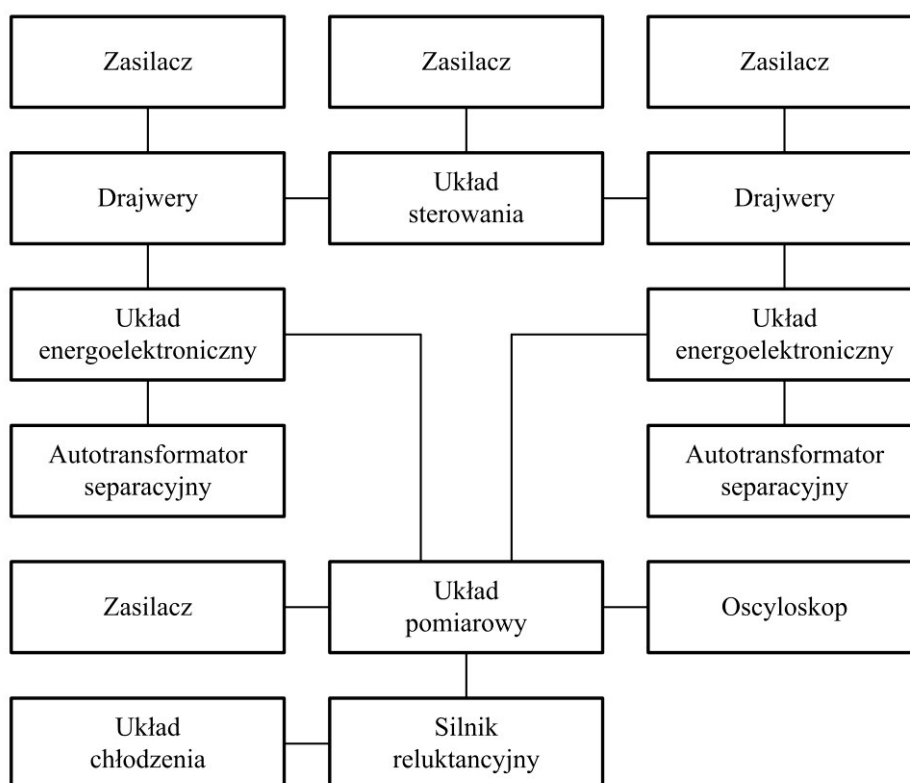
#### 4. Stanowisko pomiarowe

Schemat blokowy układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 2. Do budowy stanowiska pomiarowego wykorzystano następujące podzespoły:

- autotransformatory separacyjne,
- układy energoelektroniczne,
- układ sterowania,
- drajwery,
- układ pomiarowy,
- silnik reluktancyjny,
- zewnętrzny układ chłodzenia badanego silnika,
- zasilacze,
- oscyloskop.

Uproszczony obwód główny układu pomiarowego przedstawiony na rysunku 3 został zasilony z dwóch trójfazowych autotransformatorów separacyjnych (TR1 i TR2). Stronę pierwotną autotransformatorów separacyjnych zasilono z sieci przemysłowej 3 x 400 V AC, natomiast strona wtórna umożliwia regulację napięcia w zakresie 3 x 0 - 230 V AC. Strony wtórne autotransformatorów separacyjnych zostały połączone z wejściami trójfazowych mostków prostowniczych (M1 i M2). Wyjścia mostków prostowniczych połączono z filtrem (C1 i C2) składającym się z kondensatorów elektrolitycznych i polipropylenowych. Szeregowo połączone moduły składające się z tranzystorów (T1, T2, T3, T4,) i diod (D1, D2, D3, D4) zostały dołączone do filtrów poprzez rezystory (R1 i R2). W układzie pomiarowym zastosowano tranzystory IGBT zintegrowane z diodą. Uzwojenie fazy C silnika reluktancyjnego zostało wpięte pomiędzy połączone szeregowo tranzystory T1, T2 i T3, T4. Uzwojenie fazy A połączono z emiterem tranzystora T2 a uzwojenie fazy B połączono z emiterem tranzystora T4. Pomiar prądu

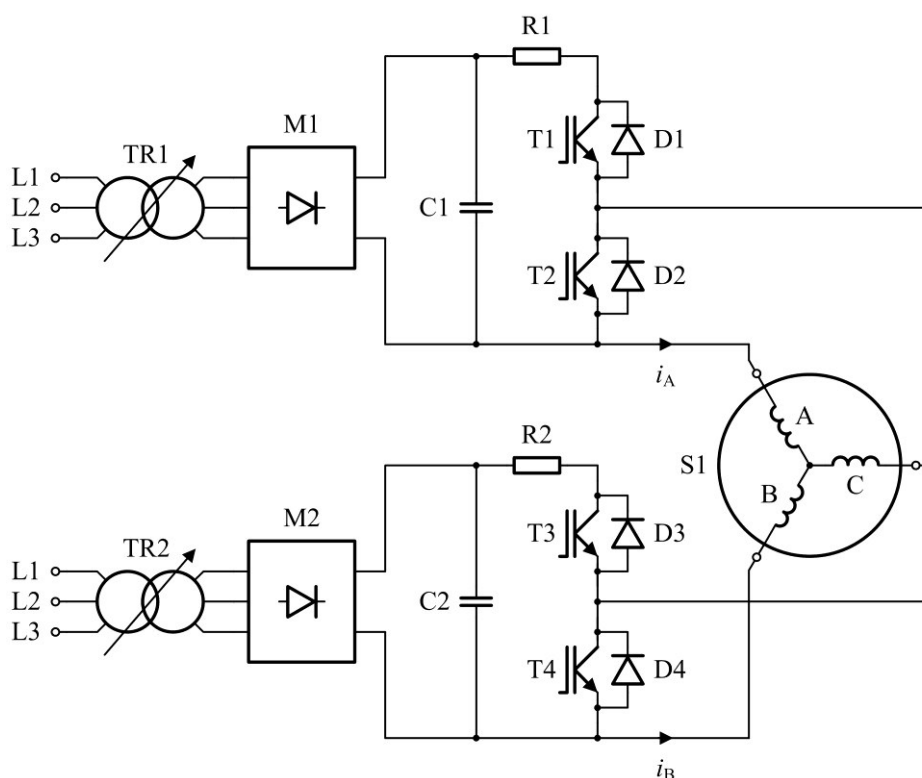
w uzwojeniach silnika reluktancyjnego odbywa się za pomocą dwóch przetworników pomiarowych LEM o symbolu LA 25-NP. Każdy z przetworników zasilany jest z własnego zasilacza z filtrem. Na wyjściach przetworników dołączono rezystancję umożliwiającą podłączenie napięciowych sond oscyloskopowych (rysunek 4).



Rysunek 2. Schemat blokowy układu pomiarowego [opracowanie własne]

Układ sterowania wyposażono w mikrokontroler, wyświetlacz LCD i 8 przycisków sterowniczych oraz zasilono z oddzielnego zasilacza z filtrem. Zaimplementowano w mikrokontrolerze algorytm umożliwiający wprowadzenie czasu załączenia i wyłączenia tranzystorów IGBT oraz ilości cykli pomiarowych, jak również ręczną możliwość załączenia tranzystorów w celu wyregulowania napięcia układu pomiarowego. Parametry układu pomiarowego wprowadzane są za pomocą 5 przycisków sterowniczych ułożonych w formie manipulatora. Środkowy przycisk manipulatora umożliwia wejście do menu ustawień i zatwierdzenie wprowadzonych zmian. Zewnętrzne przyciski umożliwiają wybranie ustawianego parametru i wprowadzenie jego wartości.

Załączanie i wyłączenie układu odbywa się za pomocą trzech przycisków, z których górny załącza procedurę pomiarową a dolny ją wyłącza, natomiast środkowy umożliwia ręczne załączenie układu pomiarowego. Aktualne parametry ustawień, jak również stan pracy układu wyświetlane są na wyświetlaczu LCD (rysunek 5).

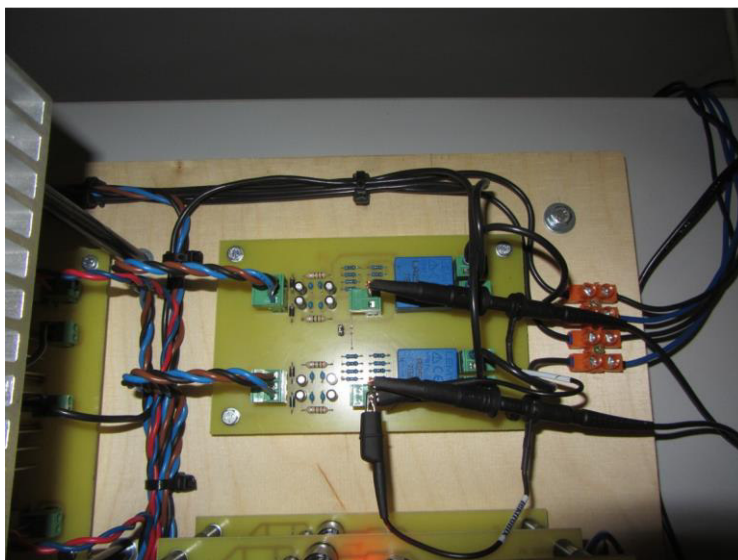


Rysunek 3. Uproszczony schemat obwodu głównego układu pomiarowego  
[opracowanie własne na podstawie [11]]

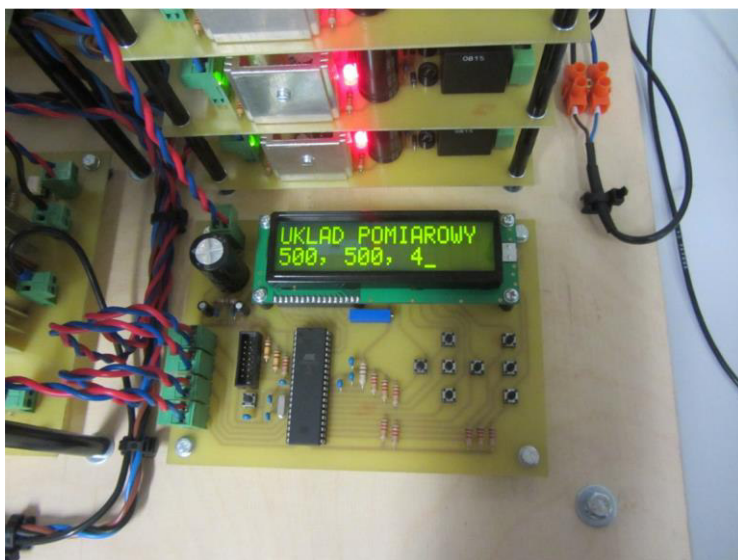
Na rysunku 6 przedstawiono widok stanowiska pomiarowego. Przebieg procedury pomiarowej dla zmodyfikowanej metody zaniku prądu stałego:

- zablokowanie wirnika badanego silnika,
- włączenie zewnętrznego chłodzenia,
- ręczne załączenie tranzystorów układu pomiarowego,
- ustawienie odpowiedniej wartości prądu w badanych uzwojeniach za pomocą autotransformatorów separacyjnych,
- ręczne wyłączenie tranzystorów układu pomiarowego,

- zwarcie badanych uzwojeń silnika poprzez załączenie procedury pomiarowej,
- zarejestrowanie przebiegów zanikania prądów za pomocą oscyloskopu.



Rysunek 4. Układ do pomiaru prądu w badanych uzwojeniach silnika reluktancyjnego [opracowanie własne]



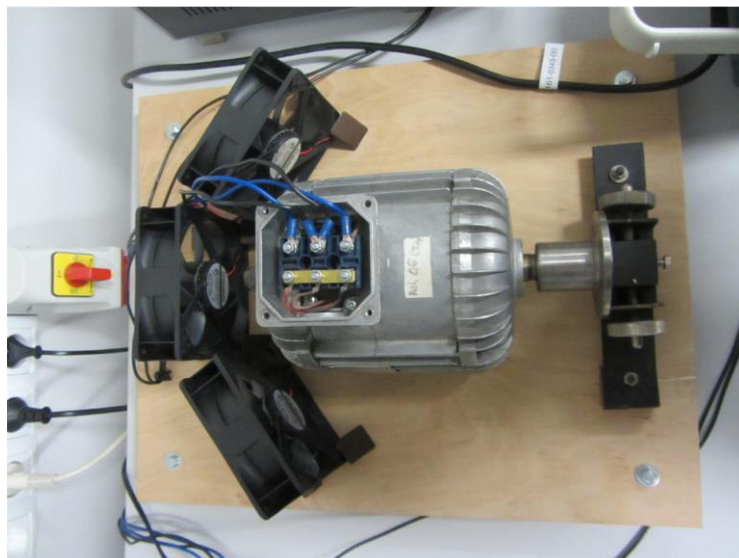
Rysunek 5. Panel sterujący układu pomiarowego [opracowanie własne]



Rysunek 6. Widok stanowiska pomiarowego do identyfikacji parametrów synchronicznego silnika reluktancyjnego [11]

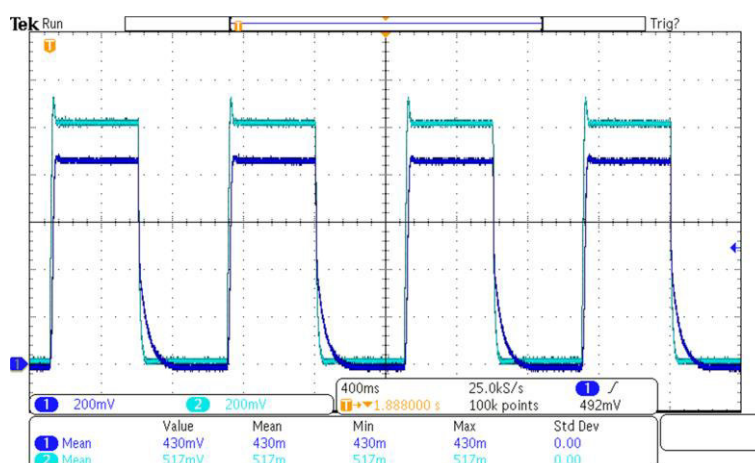
## **5. Wyniki pomiarów**

W badaniach został użyty prototypowy silnik reluktancyjny zbudowany na bazie stojana silnika indukcyjnego (rysunek 7).



Rysunek 7. Prototypowy silnik reluktancyjny wykorzystany do badań [opracowanie własne]

Sterowanie systemem pomiarowym zaimplementowane w mikrokontrolerze umożliwiło cykliczne wykonywanie pomiarów. Przykładowe wyniki pomiarów zaprezentowano na rysunku 8 dla procedury pomiarowej powtórzonej cztery razy. Powyższa procedura umożliwia uśrednianie wyników pomiarów i zmniejsza wpływ zakłóceń.



Rysunek 8. Przykładowy przebieg zarejestrowanych prądów dla procedury pomiarowej wykonanej cztery razy [11]

## 6. Wnioski

Otrzymane wyniki udowadniają, że proponowana metoda pomiarowa umożliwi uzyskanie charakterystyki strumieniowo-prądowej, która jest niezbędna do wyznaczenia modelu Hamiltona synchronicznego silnika reluktancyjnego. W modelu tym pomija się wpływ zjawiska histerezy i prądów wirowych, natomiast uwzględnia się wpływ nasycenia. Model Hamiltona można zastosować do identyfikacji parametrów:

- synchronicznych silników reluktancyjnych (SynRM),
- przełączalnych silników reluktancyjnych (SRM, MCSRM),
- maszyn synchronicznych z zagłębionymi magnesami trwałymi (IPMSM).

W przypadku maszyn IPMSM należy dodatkowo uwzględnić strumień pochodzący od magnesów trwałych.

## Literatura

1. Paszek W.: *Dynamika maszyn elektrycznych prądu przemiennego*, Helion, Gliwice, 1998.
2. IEEE Guide: *Test Procedure for Synchronous Machines*, IEEE Std.115-1995.

3. Hasni M., Djema S., Touhami O., Ibtouen R., Fadel M. and Caux S.: *Synchronous Machine Parameter Identification in Frequency and Time Domain*, SERBIAN JOURNAL OF ELECTRICAL ENGINEERING, Vol. 4, No. 1, 51-69, June 2007.
4. Richter J., Gemaßmer T., Doppelbauer M.: *Predictive Current Control of Saturated Cross-Coupled Permanent Magnet Synchronous Machines*, Proc. of International Symposium on Power Electronics Electrical Drives, Automation and Motion, pp. 830-835, 2014.
5. Burlikowski W.: *Mathematical model of an electromechanical actuator using flux state variables applied to reluctance motor*, COMPEL, Vol.25, No.1, pp. 169-180, 2006.
6. Burlikowski W., Kowalik Z.: *Development of a topology-based current-flux characteristic approximation in a Hamiltonian model of a reluctance machine*, Arch. Electr. Eng. vol. 64 no. 2, s. 277-289, 2015.
7. Kiltbau A., Pacas J. M.: *Parameter-measurement and control of the synchronous reluctance machine including cross saturation*, Proc. Conf. Record 36th IEEE Ind. Appl. Soc. Annu. Meeting (IAS), vol. 4, pp. 2301-2309, 2001.
8. Jeltsema D., Scherpen J.M.A.: *Multidomain modeling of nonlinear networks and systems*, IEEE CONTROL SYSTEMS MAGAZINE, August 2009, pp. 28-59.
9. Sobczyk T.J.: *Metodyczne aspekty modelowania matematycznego maszyn indukcyjnych*, WNT, Warsaw, 2004.
10. Burlikowski W.: *Zastosowanie formalizmu Hamiltona w opisie przetwornika elektromechanicznego na przykładzie silnika reluktancyjnego*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012.
11. Burlikowski W., Kohlbrenner Ł.: *The measurement test for the identification of current - flux characteristic in synchronous reluctance motors*, Measurement Automation Monitoring, vol. 62 nr 1, s. 33-36, 2016.

## **Układ pomiarowy do identyfikacji parametrów silnika reluktancyjnego**

### **Streszczenie**

W artykule przedstawiono układ do pomiarowej identyfikacji parametrów silnika reluktancyjnego z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody zaniku prądu stałego. Głównym celem identyfikacji jest otrzymanie charakterystyki strumieniowo-prądowej niezbędnej w modelu maszyny wykorzystującym równania Hamiltona. Zaprezentowano równania Hamiltona dla modelu silnika reluktancyjnego z uzwojeniem 3-fazowym połączonym w gwiazdę bez wyprowadzonego przewodu zerowego. Opisano budowę stanowiska pomiarowego oraz przedstawiono przykładowy przebieg zarejestrowanych prądów. Przeprowadzone pomiary udowadniają, że przedstawiona metoda identyfikacji parametrów silnika reluktancyjnego umożliwi wyznaczenie charakterystyki strumieniowo-prądowej.

### **A measuring system for the reluctance motor parameter identification.**

#### **Abstract**

A measuring system for the reluctance motor parameter identification using a modified method of traditional current decay test has been described in the paper. The main aim of identification has been to determine a current-flux characteristic necessary for creating a machine model which uses Hamilton's equations. The Hamilton's equations for the model of a reluctance motor with 3-phase winding connected in star without a neutral wire have been presented. The test bench has been described and an exemplary graph of the recorded currents has been shown. The made measurements prove that the presented method of the reluctance motor parameter identification enables determining the current-flux characteristic.



Aleksandra Kozłowska<sup>1</sup>

## **Badania odporności korozyjnej stali wysokomanganowej w środowiskach o zróżnicowanym pH**

### **1. Wstęp**

Wyniki badań z zakresu inżynierii materiałowej mają znaczący wpływ na rozwój nowoczesnych materiałów stosowanych jako części składowe samochodów osobowych. Obecnie stal pozostaje głównym materiałem do budowy nadwozi, lecz wykorzystuje się coraz nowsze jej rodzaje. Dąży się do redukcji masy nadwozia, ze względu na zmniejszenie zużycia paliwa, a co za tym idzie – zmniejszenia emisji spalin.

Wykorzystanie austenitycznych stali wysokomanganowych w przemyśle motoryzacyjnym związane jest z ich dużą odkształcalnością przy zachowaniu wysokich własności wytrzymałościowych. Ich korzystne właściwości są związane z występowaniem mechanizmów odkształcenia plastycznego takich jak: indukowana odkształceniem przemiana martenzytyczna (efekt TRIP), bliźniakowanie mechaniczne (efekt TWIP), plastyczność wywołana ścinaniem pasm austenitu (efekt SIP) [1].

Ważnym aspektem z punktu widzenia własności użytkowych stali jest ich odporność korozyjna, na którą wpływa szereg czynników. Skład chemiczny stali – rodzaj oraz ilość dodatków stopowych ma ścisły związek ze środowiskiem pracy, w którym przewidziane jest ich użytkowanie. Przeprowadzono szereg badań odporności korozyjnej stali wysokomanganowych [2, 3], na podstawie których stwierdzono, że pierwiastki takie jak: Cr, Al, Cu oraz Mo wykazują zdolność do tworzenia warstw pasywnych na powierzchni stali w środowiskach o określonym pH. Badania [4, 5] wykazały, że występowanie wtrąceń niemetalicznych, w szczególności zawierających związki siarki można powiązać z odpornością korozyjną stali. Zaobserwowano, że wtrącenia niemetaliczne stanowią obszar inicjacji korozji wżerowej. Podobne efekty zostały zaobserwowane przez innych autorów w odniesieniu do stali nierdzewnych [6÷8]. W stalach wysokomanganowych stosowane są dodatki stopowe takie jak krzem oraz aluminium. Pierwiastki te charakteryzują się dużym powinowactwem do tlenu, w przypadku aluminium także do azotu, co skutkuje występowaniem w stali wtrąceń niemetalicznych o charakterze tlenków zawierających mangan, krzem oraz aluminium, a także wtrąceń typu AlN.

---

<sup>1</sup>Aleksandra.Kozlowska@polsl.pl, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska

Korozja stali wysokomanganowych jest zagadnieniem złożonym. Wiele czynników takich jak m.in. skład chemiczny stali, rodzaj środowiska korozyjnego, a ponadto warunki obróbki cieplnej i plastycznej [9÷11], mają wpływ na charakter niszczenia korozyjnego. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań odporności korozyjnej stali wysokomanganowej o podwyższonym stężeniu aluminium i krzemu uzyskane w środowiskach o zróżnicowanym pH (1÷14).

## 2. Cel pracy

Celem pracy jest określenie odporności korozyjnej stali wysokomanganowej typu X4MnSiAlNbTi27-4-2 w środowiskach o zróżnicowanym pH: 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH~1), 3,5% NaCl (pH~7) oraz 0,1M NaOH (pH~14) przy zastosowaniu metody potencjodynamicznej oraz identyfikacja typu wtrąceń niemetalicznych stanowiących obszar inicjacji korozji wżerowej.

## 3. Materiał i metody

Do badań wytypowano stal wysokomanganową o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 1. Badany materiał charakteryzuje się wysoką czystością metalurgiczną, związaną z niskim stężeniem zanieczyszczeń: S, P oraz gazów.

Tabela 1. Skład chemiczny badanej stali typu X4MnSiAlNbTi27-4-2

Skład chemiczny, % wag.									
C	Mn	Si	Al	S	P	Nb	Ti	N	O
0,040	27,500	4,180	1,960	0,017	0,004	0,033	0,010	0,003	0,001

Źródło: Opracowanie własne

Badana stal została wytopiona w próżniowym piecu indukcyjnym typu VSG-50 firmy Balzers. Wstępna przeróbka plastyczna wlewków na gorąco została przeprowadzona metodą kucia swobodnego na szybkobieżnej prasie hydraulicznej firmy Kawazoe o nacisku 300 ton, w wyniku czego uzyskano płaskowniki o przekroju 20x220 mm. Nagrzewanie wlewków do kucia zostało przeprowadzone w piecu kuźniczym gazowym. Zakres temperatur kucia wynosił 1200-900°C. Następnie płaskowniki walcowano wstępnie w czterech przepustach na odcinki o grubości 4,5 mm. Zakres temperatury walcowania wynosił od 1200 do 900°C. Kolejny etap obejmował obróbkę cieplno-mechaniczną blach o wymiarach 4,5x220x330 mm, którą prowadzono do uzyskania końcowej grubości blachy (około 2 mm) w temperaturze 850°C; następnie zastosowano chłodzenie w wodzie. Wsad austenitizowano w temperaturze 1100°C przez 15 min.

Badania metalograficzne mikroskopowe zostały przeprowadzone przy zastosowaniu mikroskopu świetlnego Zeiss Axio Observer Z1m. Zgłady szlifowano przy zastosowaniu papierów ściernych o ziarnistości od 220 do 1500. Po szlifowaniu próbki zostały poddane procesowi polerowania na tarczach filcowych zwilżonych wodną zawiesiną  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . W celu ujawnienia mikrostruktury, próbki po polerowaniu poddano procesowi trawienia w 5% roztworze nitalu.

Badania korozyjne zostały przeprowadzone w trzech roztworach: 0,1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH~1), 3,5% NaCl (pH~7) oraz 0,1M NaOH (pH~14), które reprezentują środowiska: kwasowe, obojętne oraz zasadowe, przy zastosowaniu metody potencjodynamicznej. Do badań wytypowano 3 próbki, których badany obszar powierzchni wynosił  $0,38 \text{ cm}^2$ . Przed rozpoczęciem pomiarów zostały one przeszlifowane papierem ściernym o granulacji 1200, a następnie wypolerowane przy zastosowaniu wodnej zawiesiny  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . W kolejnym etapie, próbki zostały oczyszczone wodą destylowaną, a następnie odtłuszczone poprzez przemycie ich powierzchni acetonem. Tak przygotowane próbki umieszczano w celi elektrochemicznej, w której znajdował się roztwór, po czym rozpoczynano rejestrację krzywych potencjodynamicznych. Stanowisko pomiarowe składało się z następujących elementów:

- komputera wraz z oprogramowaniem AtlasCorr05;
- potencjostatu-galwanostatu Atlas 0531 Electrochemical Unit;
- szklanej celi elektrochemicznej, w skład której wchodziły następujące elementy: elektroda chlorosrebrowa Ag/AgCl (referencyjna), o potencjale  $+0,22\text{V}$  względem elektrody wodorowej (0V), elektroda stalowa (pomiarowa), elektroda badana (próbka).

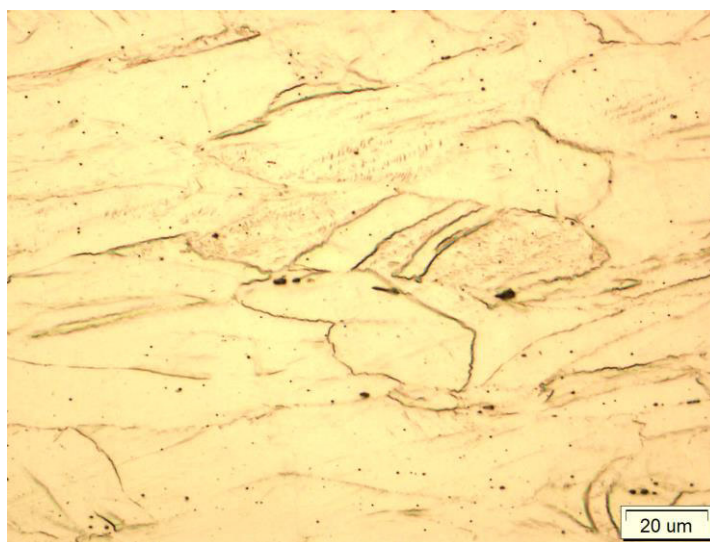
Na podstawie zarejestrowanych krzywych potencjodynamicznych, przy zastosowaniu metody ekstrapolacji prostych Tafel'a wyznaczono charakterystyczne parametry, za pomocą których określono wskaźniki odporności na korozję: potencjał korozyjny  $E_{\text{kor}}$  [mV] oraz prąd korozyjny  $I_{\text{kor}}$  [mA].

Próbki po badaniach korozyjnych poddano obserwacji przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego (Zeiss SUPRA 25), ponadto zastosowano analizę EDS. W tym celu zostały one wypolerowane przy użyciu wodnej zawiesiny  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , następnie oczyszczone poprzez zanurzenie w wodzie destylowanej. Kolejny krok obejmował trawienie w roztworze 5% nitalu, w celu ujawnienia lokalizacji ognisk korozji wżerowej.

#### **4. Analiza wyników**

Struktura stali X4MnSiAlNbTi27-4-2 została przedstawiona na rysunku 1. Widoczne są duże ziarna austenitu o średniej wielkości ok.  $80 \mu\text{m}$ , wydłużone zgodnie z kierunkiem walcowania na gorąco. Zaobserwowano obecność bliźniaków wyżarzania oraz wydłużonych wtrąceń niemetalicznych.

Badania odporności korozyjnej metodą potencjodynamiczną zostały przeprowadzone w celu określenia wpływu środowiska korozyjnego o określonym pH na przebieg procesów korozyjnych wysokomanganowej stali austenitycznej X4MnSiAlNbTi27-4-2. Wyniki badań potencjodynamicznych zostały przedstawione w tabeli 2.



Rysunek 1. Struktura austenityczna stali typu X4MnSiAlNbTi27-4-2, przy powiększeniu 1000x [opracowanie własne]

Tabela 2. Wyniki badań odporności na korozję stali typu X4MnSiAlNbTi27-4-2

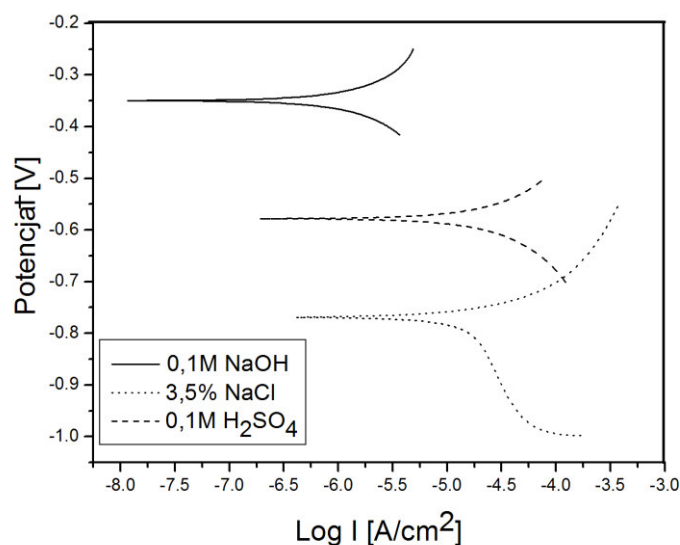
	Środowisko 3,5% NaCl		Środowisko 0,1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Środowisko 0,1M NaOH	
	E <sub>kor</sub> [mV]	I <sub>kor</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	E <sub>kor</sub> [mV]	I <sub>kor</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	E <sub>kor</sub> [mV]	I <sub>kor</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]
Średnia pomiarów	-787	0,090	-584	1,440	-350	0,007
Odchylenie standardowe	7	0,007	6	0,180	1	0,002

Źródło: Opracowanie własne

Na podstawie wyników pomiarów można stwierdzić, że badana stal cechuje się najniższą odpornością korozyjną w środowisku 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Świadczą o tym najwyższe wartości prądu korozyjnego I<sub>kor</sub> (1,44 mA/cm<sup>2</sup>), które zostały zarejestrowane w tym środowisku. Najniższa wartość prądu korozyjnego wystąpiła w środowisku 0,1M NaOH – 0,007 mA/cm<sup>2</sup> (tab. 2). Na tej podstawie można stwierdzić, że badana stal cechuje się najwyższą odpornością korozyjną

w tym środowisku. Podobne zależności wystąpiły w badaniach przeprowadzonych przez Kannana [10], gdzie największą wartość prądu korozyjnego odnotowano w roztworze 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a najniższą w 0,1M NaOH. Pośrednie wartości prądu korozyjnego uzyskano dla próbek poddanych badaniom korozyjnym w środowisku 3,5% NaCl – 0,09 mA/cm<sup>2</sup> (tab. 2) .

Wartość potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  ma związek z powstawaniem ognisk korozyjnych. W 3,5% roztworze NaCl odnotowano najmniejsze wartości potencjału korozyjnego (-787 mV), co świadczy o tym, że w tym środowisku w badanej stali najszybciej powstają ogniska korozji wżerowej. W środowisku 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uzyskano wyższe wartości potencjału korozyjnego (-584 mV), lecz wartości prądu korozyjnego były znacznie większe niż w 3,5% NaCl, co świadczy o większej intensywności (szybkości) procesów korozyjnych w środowisku 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Najwyższe wartości potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  odnotowano dla próbek po badaniach korozyjnych w środowisku 0,1M NaOH (-350 mV), co dobrze koresponduje z uzyskanymi wartościami prądu korozyjnego  $I_{kor}$  (rys. 2).

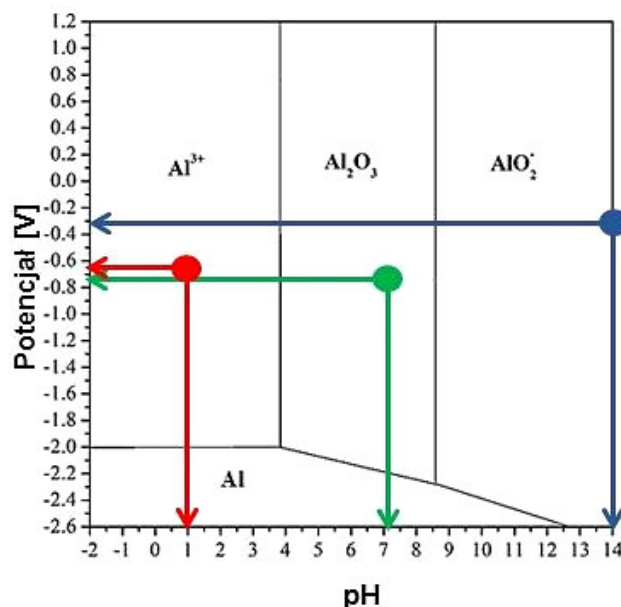


Rysunek 2. Krzywe potencjodynamiczne uzyskane w środowisku: 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3,5% NaCl oraz 0,1M NaOH [opracowanie własne]

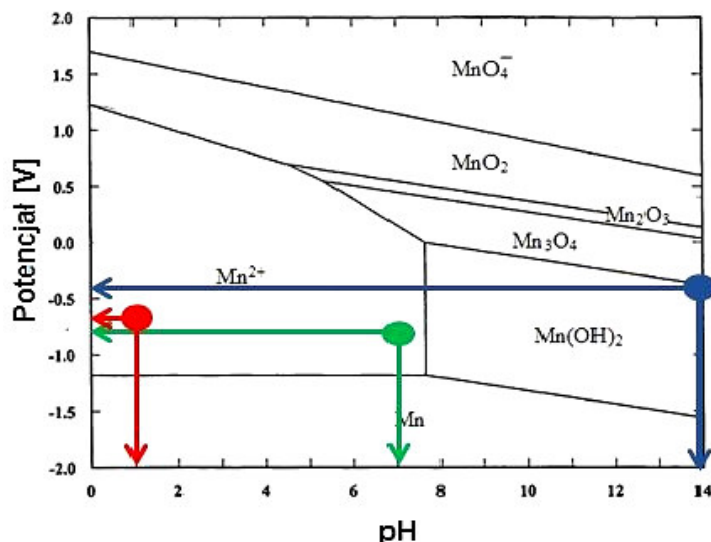
Skład chemiczny stali, rodzaj środowiska korozyjnego oraz jego odczyn mają istotny wpływ na charakter przebiegu procesów korozyjnych stali wysokomanganowych, co zostało potwierdzone w literaturze [2, 3, 10, 12]. Badana stal zawiera dodatek aluminium w ilości 2%, co mogło wpłynąć na polepszenie odporności korozyjnej w środowisku 3,5% NaCl. Na podstawie diagramu Pourbaix dla tego pierwiastka można stwierdzić, że aluminium w

środowisku o  $\text{pH} \sim 7$  wykazuje zdolność do pasywacji – tworzenia na powierzchni stali cienkiej warstwy ochronnej (rys. 3). Zawartość tego pierwiastka stopowego w badanej stali jest jednak stosunkowo mała, co uniemożliwia skuteczną ochronę przed korozją.

Badana stal zawiera także pierwiastek stopowy w postaci krzemu (4%), który - jak donoszą wyniki badań [4, 5, 13, 14] - może mieć negatywny wpływ na odporność korozyjną stali. Zasadniczo, dodatek manganu obniża odporność korozyjną stali wysokomanganowych [10] oraz stali nierdzewnych [15]. W pracy [10], gdzie badaniom korozyjnym poddano dwa typy stali zaobserwowano, że stal o mniejszej zawartości manganu (0,21%) odznacza się lepszą odpornością korozyjną w środowisku 0,1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oraz 3,5% NaCl. Na podstawie diagramu Pourbaix można stwierdzić, że mangan nie wykazuje tendencji do pasywacji w środowiskach o  $\text{pH}$  w zakresie od 1-7 (rys. 4), co zostało potwierdzone przez uzyskanie stosunkowo wysokich wartości prądu korozyjnego w 0,1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} \sim 1$ ) oraz 3,5% NaCl ( $\text{pH} \sim 7$ ). Wartości potencjału korozyjnego  $E_{\text{kor}}$  oraz prądu korozyjnego  $I_{\text{kor}}$  uzyskane dla próbek w roztworze 0,1M NaOH ( $\text{pH} \sim 14$ ) świadczyły o ich najwyższej odporności korozyjnej. Z diagramu Pourbaix dla manganu, wynika, że w środowisku o  $\text{pH}$  w zakresie od 8 do 14, występuje on w postaci tlenku, co ma pozytywny wpływ na odporność korozyjną stali.



Rysunek 3. Diagram Pourbaix dla aluminium, związki uzyskane w wyniku oddziaływania środowiska 0,1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (kolor czerwony), środowisko 3,5% NaCl (kolor zielony), środowisko 0,1M NaOH (kolor niebieski) [opracowanie własne na podstawie [17]]

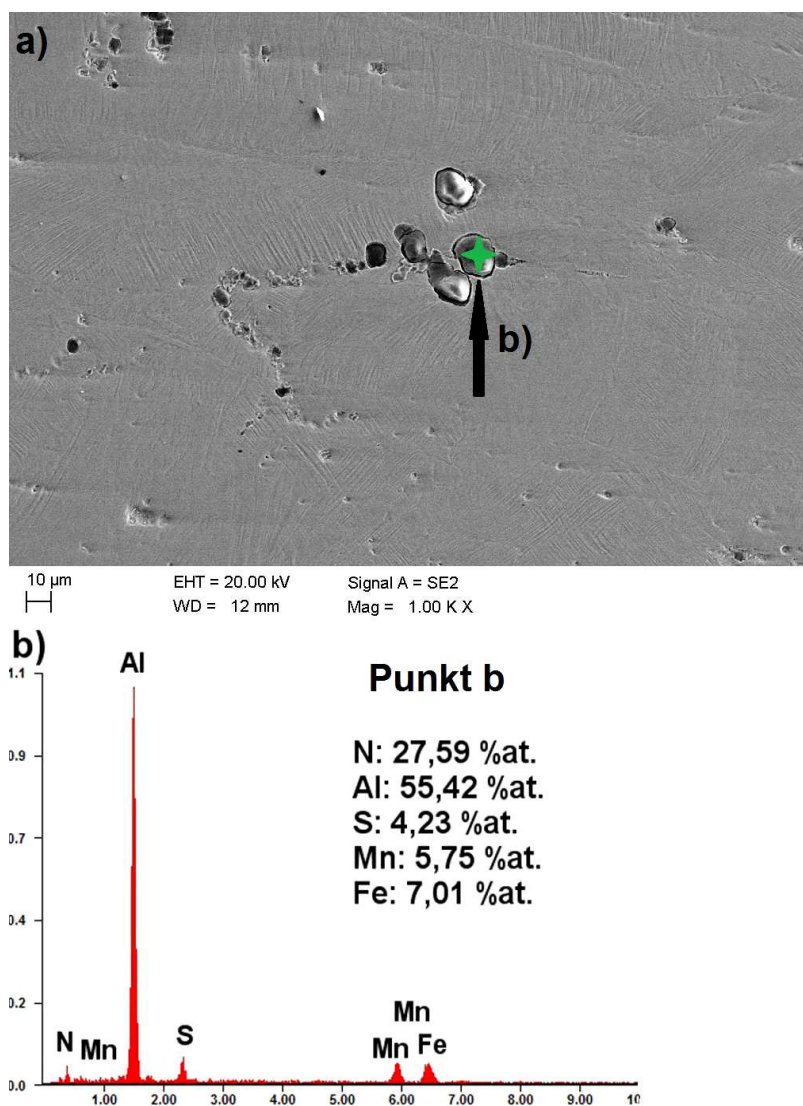


Rysunek 4. Diagram Pourbaix dla manganu, związek uzyskany w wyniku oddziaływania środowiska 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (kolor czerwony), środowisko 3,5% NaCl (kolor zielony), środowisko 0,1M NaOH (kolor niebieski) [opracowanie własne na podstawie [17]]

Duża zawartość manganu w badanym materiale determinuje jego najwyższą odporność korozyjną w środowisku zasadowym. Podobne zależności wynikające z rodzaju środowiska korozyjnego (środowisko kwaśne – najniższa odporność korozyjna, środowisko zasadowe – najwyższa odporność korozyjna) oraz składu chemicznego stali (dodatek aluminium lub chromu skutkowało podwyższeniem odporności korozyjnej) uzyskano również w pracach [11, 12].

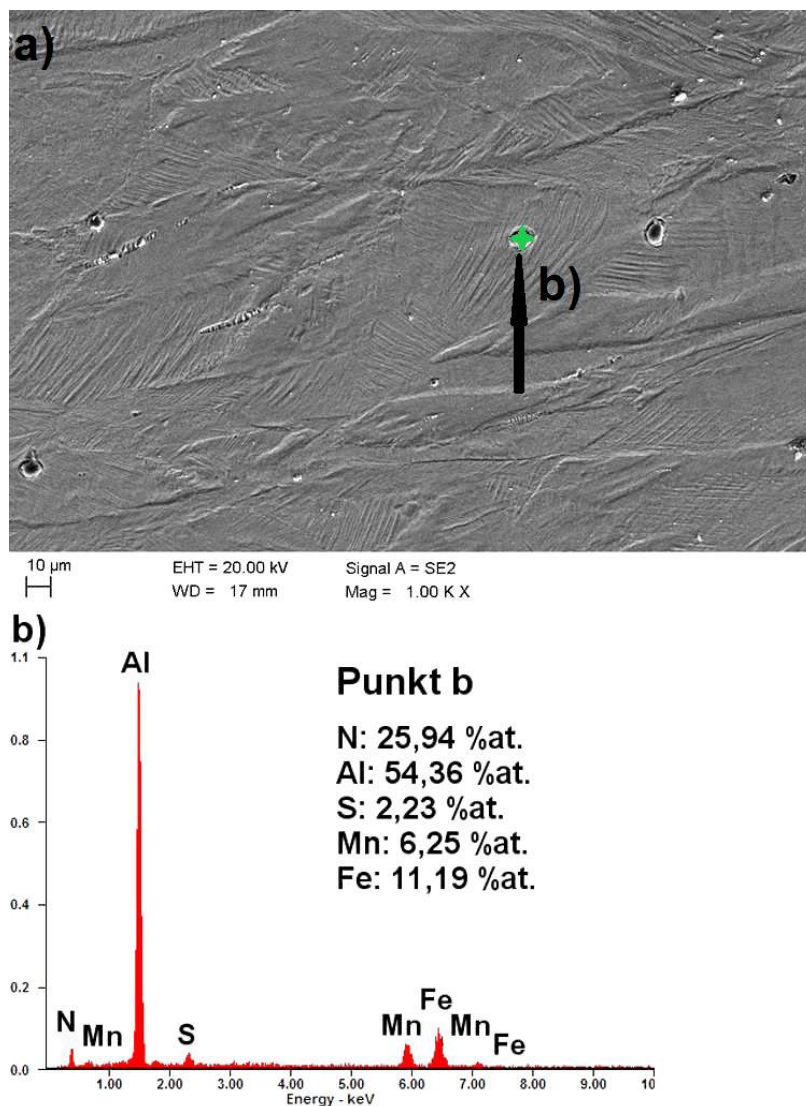
Próbki po badaniach korozyjnych poddano obserwacjom przy zastosowaniu elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM). Uszkodzenia korozyjne powstałe w wyniku oddziaływania środowiska korozyjnego zostały przedstawione na rys. 5 oraz 6. Wżery korozyjne powstałe na powierzchni stali po kontakcie z 3,5% roztworem NaCl charakteryzowały się zróżnicowanym kształtem oraz wielkością, a także nieregularnym rozmieszczeniem w osnowie. Były zlokalizowane głównie na granicach ziarn austenitu a także w mniejszej ilości – w ich wnętrzu (rys. 5a). Analiza EDS cząstki znajdującej się wewnątrz wżeru korozyjnego (rys.5b) wykazała, że uszkodzenie korozyjne zostało zainicjowane na złożonym wtrąceniu niemetalicznym zawierającym Mn, S, Al, oraz N. Wyniki badań zawarte w literaturze [16], również potwierdziły, że związki siarki stanowią potencjalne ogniska korozji. Powierzchnia próbki po badaniu w 0.1M NaOH została przedstawiona na rys. 6a. Zaobserwowano wyraźną redukcję ilości uszkodzeń korozyjnych w stosunku do powierzchni stali po badaniach w środowisku 3,5% NaCl (rys. 5a). Pojedyncze wżery były zlokalizowane na granicach ziarn austenitu a także w ich wnętrzu (rys. 6a). Jak

wynika ze wcześniejszych badań [14], w środowisku zasadowym dominujący charakter ma korozja równomierna. Na podstawie analizy EDS wnętrza wżeru korozyjnego (rys. 6b), stwierdzono występowanie podwyższonego stężenia pierwiastków takich jak: S, Mn, Al oraz N, co sugeruje, że w tym przypadku uszkodzenie korozyjne powstało również na złożonym wtrąceniu niemetalicznym typu MnS+AlN.



Rysunek 5. Powierzchnia badanej stali (SEM) po badaniach korozyjnych w środowisku 3,5% NaCl (a), analiza EDS wnętrza wżeru w punkcie b (b) [opracowanie własne]





Rysunek 6. Powierzchnia badanej stali (SEM) po badaniach korozyjnych w środowisku 0,1M NaOH (a), analiza EDS wnętrza wżeru w punkcie b (b) [opracowanie własne]

## 5. Wnioski

Charakterystyka właściwości korozyjnych austenitycznych stali wysokomanganowych jest istotnym aspektem z punktu widzenia ich zastosowania praktycznego. Identyfikacja czynników wpływających na obniżenie ich odporności korozyjnej pozwoli na dobór odpowiednich metod ochrony przed korozją, co za tym idzie - ich szersze zastosowanie. Na podstawie

wyników badań przedstawionych w artykule sformułowano następujące wnioski:

- stal typu X4MnSiAlNbTi27-4-2 wykazuje najniższą odporność korozyjną w środowisku 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH~1). Świadczą o tym najwyższe wartości prądu korozyjnego I<sub>kor</sub>, które zostały zarejestrowane w tym środowisku, co ma związek z brakiem zdolności do pasywacji aluminium oraz manganu w tym roztworze;
- próbki badanej stali wystawione na oddziaływanie środowiska 3,5% NaCl (pH~7), cechowały się lepszą odpornością korozyjną niżeli w środowisku 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Jest to związane ze zdolnością aluminium do pasywacji w roztworze 3,5% NaCl;
- stal typu X4MnSiAlNbTi27-4-2 cechuje się najwyższą odpornością korozyjną w środowisku 0,1M NaOH (pH~14). Świadczą o tym najmniejsze wartości prądu korozyjnego I<sub>kor</sub>, które zostały zarejestrowane w tym środowisku. Obserwacje powierzchni stali po badaniach korozyjnych wykazały znaczną redukcję ilości uszkodzeń korozyjnych powstałych w wyniku kontaktu ze środowiskiem zasadowym;
- uszkodzenia korozyjne (w postaci wżerów), niezależnie od rodzaju środowiska korozyjnego, lokują się głównie na granicach ziarn austenitu, a w mniejszym udziale także w ich wnętrzach. Charakteryzują się zróżnicowaną wielkością oraz kształtem;
- złożone wtrącenia niemetaliczne na bazie MnS oraz AlN stanowią obszar inicjacji korozji wżerowej.

## Literatura

1. Dobrzański L.A., Grajcar A., Borek W., *Microstructure evolution of C-Mn-Si-Al-Nb high-manganese steel during the thermomechanical processing*, Materials Science Forum., 638-642 (2010), s. 3224-3229.
2. Zhang Y.S., Zhu X.M., Zhong S.H. *Effect of alloying elements on the electrochemical polarization behavior and passive film of Fe-Mn base alloys in various aqueous solutions*, Corrosion Science., 46 (2004), s. 853-876.
3. Dieudonné T., Marchetti L., Wery M., Miserque F., Tabarant M., Chêne J., Allely C., Cugy P., Scott C.P. *Role of copper and aluminum on the corrosion behavior of austenitic Fe-Mn-C TWIP steels in aqueous solutions and the related hydrogen absorption*, Corrosion Science., 83 (2014), s. 234-244.
4. Grajcar A., Płachcińska A., *Effect of sulphide inclusions on the pitting corrosion behavior of high-Mn steels in chloride and alkaline solutions*, Materiali in Tehnologije., 50/5 (2016), (w druku).
5. Grajcar A., Grzegorzczak B., Kozłowska A., *Corrosion resistance and pitting behaviour of low-carbon high-Mn steels in chloride solution*, Archives of Metallurgy and Materials., 61/2 (2016), (w druku).
6. Schmuki P., Hildebrand H., Friedrich A., Virtanen S., *The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion*, Corrosion Science., 47 (2005), s. 1239-1250.

7. Williams D.E., Kilburn M. R., Cliff J., Waterhouse G.I.N., *Composition changes around sulphide inclusions in stainless steels, and implications for the initiation of pitting corrosion*, Corrosion Science., 52 (2010), s. 3702-3716.
8. Krawiec H., Vignal V., Heintz O., Oltra R., *Influence of the dissolution of MnS inclusions under free corrosion and potentiostatic conditions on the composition of passive films and the electrochemical behaviour of stainless steels*, Electrochimica Acta., 51 (2006), s. 3235-3243.
9. Lasek S., Mazancova E., *Influence of thermal treatment on structure and corrosion properties of high manganese TRIPLEX steels*, Metalurgija., 52/4 (2013), s. 441-444.
10. Kannan M.B., Raman R.K.S., Khoddam S., *Comparative studies on the corrosion properties of a Fe-Mn-Al-Si steel and an interstitial-free steel*, Corrosion Science., 50 (2008), s. 2879-2884.
11. Lins V.F.C., Freitas M.A., e Silva E.M.P., *Corrosion resistance study of Fe-Mn-Al-C alloys using immersion and potentiostatic tests*, Applied Surface Science., 250/1-4 (2005), s.124-134.
12. Zhang Y.S., Zhua X.M., Zhong S.H., *Effect of alloying elements on the electrochemical polarization behavior and passive film of Fe-Mn base alloys in various aqueous solutions*, Corrosion Science., 46 (2004), s. 853-876.
13. Suzuki S., Matsubara E., Komatsu T., Okamoto Y., Kanie K., Muramatsu A., Konishi H., Mizuki J., Waseda Y., *Ex-situ and in-situ X-Ray diffractions of corrosion products freshly formed on the surface of an iron-silicon alloy*, Corrosion Science., 49 (2007), s. 1081-1096.
14. Grajcar A., Płachcińska A., Topolska S., Kciuk M., *Effect of thermomechanical treatment on the corrosion behaviour of Si and Al-containing high-Mn austenitic steel with Nb and Ti microaddition*, Materiali in Tehnologije., 49/6 (2015), s. 889-894.
15. Park K.J., Kwon H.S., *Effects of Mn on the localized corrosion behavior of Fe-18Cr alloys*, Electrochimica Acta., 55(9) (2010), s. 3421-3427.
16. Park J., Lee S.M., Kang M., Lee S., Lee Y.K., *Pitting corrosion behavior in advanced high strength steels*, Journal of Alloys and Compounds., 619 (2015), s. 205-210.
17. Takeno N., *Atlas of Eh-pH diagrams*, National Institute of Advanced Science and Technology, Tokyo 2005.

## **Badania odporności korozyjnej stali wysokomanganowej w środowiskach o zróżnicowanym pH**

### **Streszczenie**

Przedmiotem pracy jest określenie odporności korozyjnej austenitycznej stali wysokomanganowej typu X4MnSiAlNbTi27-4-2 w środowiskach o zróżnicowanym pH: 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH~1), 3,5% NaCl (pH~7) oraz 0,1M NaOH (pH~14). Badania wykonano przy wykorzystaniu metody potencjodynamicznej. Określono rodzaj wtrąceń niemetalicznych występujących w badanej stali oraz zdefiniowano ich wpływ na odporność korozyjną. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że badana stal charakteryzuje się najniższą odpornością korozyjną w środowisku 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, najwyższą – w środowisku 0,1M NaOH, a wynik pośredni uzyskano w środowisku 3,5% NaCl. Z obserwacji przeprowadzonych przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego wynika, że uszkodzenia korozyjne powstałe w badanej stali, charakteryzują się zróżnicowanym kształtem oraz nieregularnym rozmieszczeniem, niezależnie od rodzaju środowiska korozyjnego. Wyniki analizy EDS wykazały, że wżery korozyjne powstają głównie na złożonych wtrąceniach typu MnS i AlN.

## **Corrosion resistance of high-Mn austenitic steel in solutions characterized by various pH**

### **Abstract**

Corrosion resistance of the X4MnSiAlNbTi27-4-2 type austenitic steel was evaluated in solutions characterized by various pH: 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH~1), 3,5% NaCl (pH~7) and 0,1M NaOH (pH~14). Corrosion tests were carried out using a potentiodynamic method. A type of non-metallic inclusions and their pitting corrosion behaviour were investigated. Results of investigations showed that X4MnSiAlNbTi27-4-2 steel was characterized by the lowest corrosion resistance in 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, the highest – in 0,1M NaOH, whereas intermediate results were detected in 3,5% NaCl. The SEM micrographs revealed that corrosion damage formed in the investigated steel was characterized by various shapes and an irregular distribution at the metallic matrix, independently on the corrosion environment. EDS analysis revealed that corrosion pits preferentially nucleated on complex MnS and AlN inclusions.

Waldemar Mucha<sup>1</sup>

## Porównanie wariantów algorytmu RTFEM w symulacjach typu Hardware-in-the-Loop

### 1. Wstęp

Symulacja Hardware-in-the-Loop (HIL, często nazywana również symulacją hybrydową) jest metodą testowania różnego rodzaju systemów, struktur i urządzeń, polegającą na jednoczesnym prowadzeniu analizy i eksperymentu. W niniejszej pracy HIL rozumiana jest jako metoda pozwalająca na badanie dynamicznych własności układów i struktur mechanicznych. Metoda polega na tworzeniu dwóch modeli ściśle związanych ze sobą: modelu eksperymentalnego (który jest fizycznym elementem badanej struktury lub układu) oraz modelu wirtualnego (który jest numeryczną reprezentacją reszty testowanej struktury lub układu) [1, 2]. Ideę symulacji HIL w kontekście układów mechanicznych przedstawia rys. 1.

Popularność symulacji HIL znacznie wzrosła od czasu powstania metody (na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych XX wieku) z powodu swoich niewątpliwych zalet, takich jak: możliwość testowania złożonych struktur zawierających elementy, które są trudne bądź nawet niemożliwe do zamodelowania numerycznego, czy możliwość eksperymentalnego badania jedynie części struktury lub układu, którego wymiary uniemożliwiają eksperymentalne badanie jako całości [1, 2].

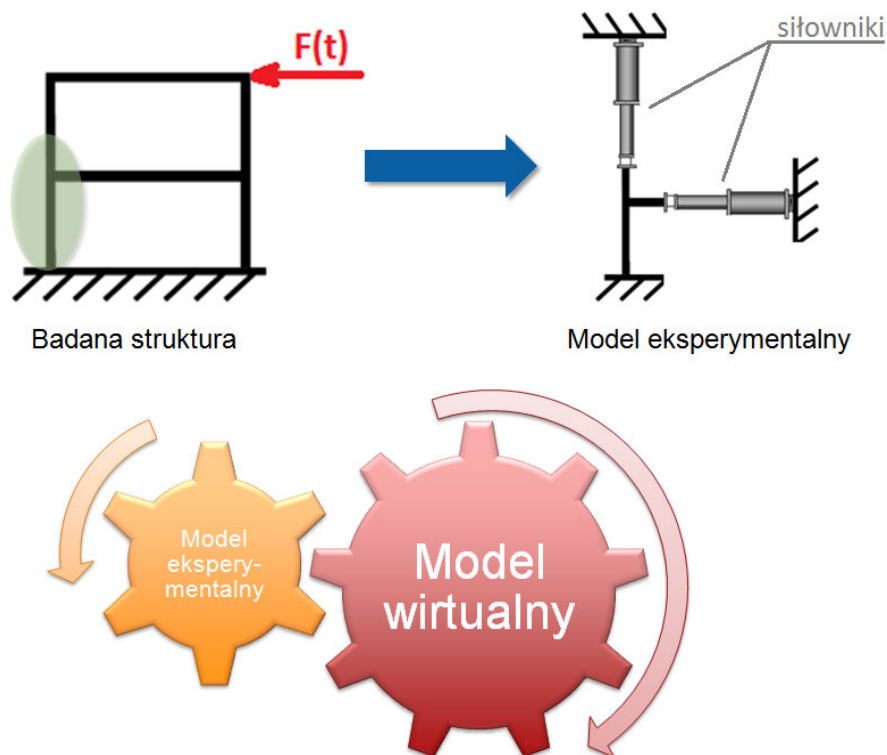
Podczas budowy modelu eksperymentalnego, fizyczny element badanego układu zwykle mocuje się do jednego lub wielu dynamicznych siłowników, które go obciążają. Może on też być w niektórych punktach podparty bądź utwierdzony. Istnieje też konieczność podłączenia urządzeń pomiarowych. Z tego względu, w klasycznym podejściu do symulacji HIL układ sterujący pracą siłowników, układ pomiarowy, układ obliczeniowy, układ przetworników analogowo/cyfrowych i cyfrowo/analogowych są zwykle osobnymi współpracującymi urządzeniami [1, 2]. Idea współpracy poszczególnych podukładów podczas przeprowadzania symulacji HIL została pokazana na rys. 2.

Metoda Elementów Skończonych (MES, FEM - ang. *Finite Element Method*) jest metodą numeryczną umożliwiającą przybliżone rozwiązywanie układów równań różniczkowych, polegającą na podziale dziedziny na elementy skończone (dyskretyzacja). Jako że wiele zagadnień i procesów jest

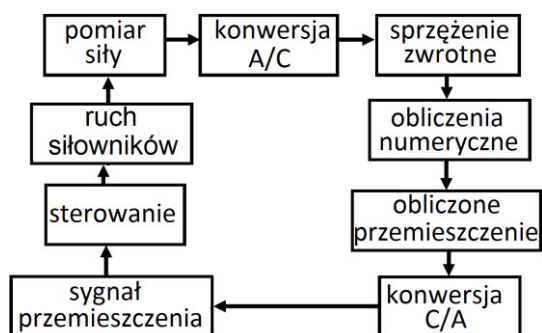
---

<sup>1</sup> Waldemar.Mucha@polsl.pl, Instytut Mechaniki i Inżynierii Obliczeniowej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, www.imio.polsl.pl

opisywanych za pomocą równań różniczkowych, MES jest metodą szeroko stosowaną w mechanice konstrukcji, przepływie ciepła, mechanice płynów, analizach elektrostatycznych czy akustycznych [3, 4].



Rysunek 1. Idea symulacji hardware-in-the-loop w kontekście badania układów mechanicznych [1]



Rysunek 2. Typowy układ symulacji HIL [2]

Ze względu na duże możliwości stosowania MES w mechanice i obszernie opisane w literaturze zasady modelowania układów jedno-, dwu- oraz trójwymiarowych – opisanie wirtualnego modelu symulacji HIL za pomocą MES nie jest zadaniem trudnym [3, 4, 5]. Trudność natomiast sprawia wykonywanie obliczeń MES w czasie rzeczywistym celem sterowania częścią eksperymentalną symulacji HIL w zamkniętej pętli.

## 2. Cel pracy

Celem pracy jest porównanie rodzajów algorytmów obliczeń Metodą Elementów Skończonych w czasie rzeczywistym (RTFEM, ang. *Real Time Finite Element Method*), które mogą być stosowane w symulacjach HIL, omówienie ich zalet oraz wad i możliwości stosowania w zależności od przypadku symulacji.

Porównane zostaną algorytmy wykorzystujące jawne oraz niejawne schematy całkowania. Przedstawione zostaną propozycje przyspieszenia obliczeń czasu rzeczywistego wykorzystujących wyżej wymienione schematy. Omówiona zostanie możliwość wykorzystywania obliczeń równoległych w sterowaniu symulacją HIL.

## 3. Materiały i metody

Zaprezentowane algorytmy jawnych i niejawnych schematów całkowania w symulacji typu HIL z zastosowaniem RTFEM zostały wyprowadzone na podstawie powszechnie znanych i szeroko omówionych w literaturze schematów całkowania do rozwiązywania zagadnień dynamiki Metodą Elementów Skończonych.



Rysunek 3. Mikrokontroler National Instruments myRIO [9]

Weryfikacja i walidacja wyprowadzonych algorytmów została dokonana w programie MATLAB. Algorytmy zostały również przetestowane w środowisku czasu rzeczywistego – z użyciem mikrokontrolera National Instruments myRIO, który jest w stanie sterować symulacją typu HIL. Mikrokontroler wyposażony jest w system operacyjny czasu rzeczywistego NI Linux Real-Time, procesor Xilinx Z-7010, 2-rdzeniowy, 667 MHz; pamięć RAM 512 MB DDR3; układ FPGA Xilinx Z-7010.

Niniejsza publikacja stanowi analizę porównawczą algorytmów opracowanych przez autorów i opisanych w następujących źródłach: [6, 7, 8].

#### 4. Warianty algorytmu symulacji HIL

Algorytm symulacji HIL z wykorzystaniem Metody Elementów Skończonych oparty jest na zmodyfikowanym równaniu macierzowym MES:

$$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{u}} + \mathbf{C}\dot{\mathbf{u}} + \mathbf{K}\mathbf{u} + \mathbf{r}^E = \mathbf{f} \quad (1)$$

gdzie  $\mathbf{M}$ ,  $\mathbf{C}$  i  $\mathbf{K}$  są odpowiednio macierzami bezwładności, tłumienia i sztywności modelu wirtualnego,  $\mathbf{r}^E$  jest wektorem sił wygenerowanych w modelu eksperymentalnym (spowodowanych przemieszczeniami, prędkościami i przyspieszeniami struktury),  $\mathbf{u}$  jest wektorem przemieszczeń a  $\mathbf{f}$  jest wektorem sił [4, 10].

Równanie macierzowe (1) może zostać rozwiązane przy wykorzystaniu jawnych lub niejawnych schematów całkowania [4, 10]. Równanie rozwiązywane jest krok po kroku, tzn. zakładany jest stały krok czasowy i w każdym kroku czasowym obliczany jest stan dla kolejnego kroku czasowego.

Rysunek 4 przedstawia generalny algorytm symulacji HIL w postaci blokowej. Algorytm wymaga podejścia iteracyjnego. W każdym kroku czasowym musi zostać obliczone przemieszczenie struktury dla następnego kroku czasowego, przesłane do modelu eksperymentalnego, zadane na fizycznym elemencie struktury, wygenerowana siła zmierzona i wysłana do mikrokontrolera [7, 10].

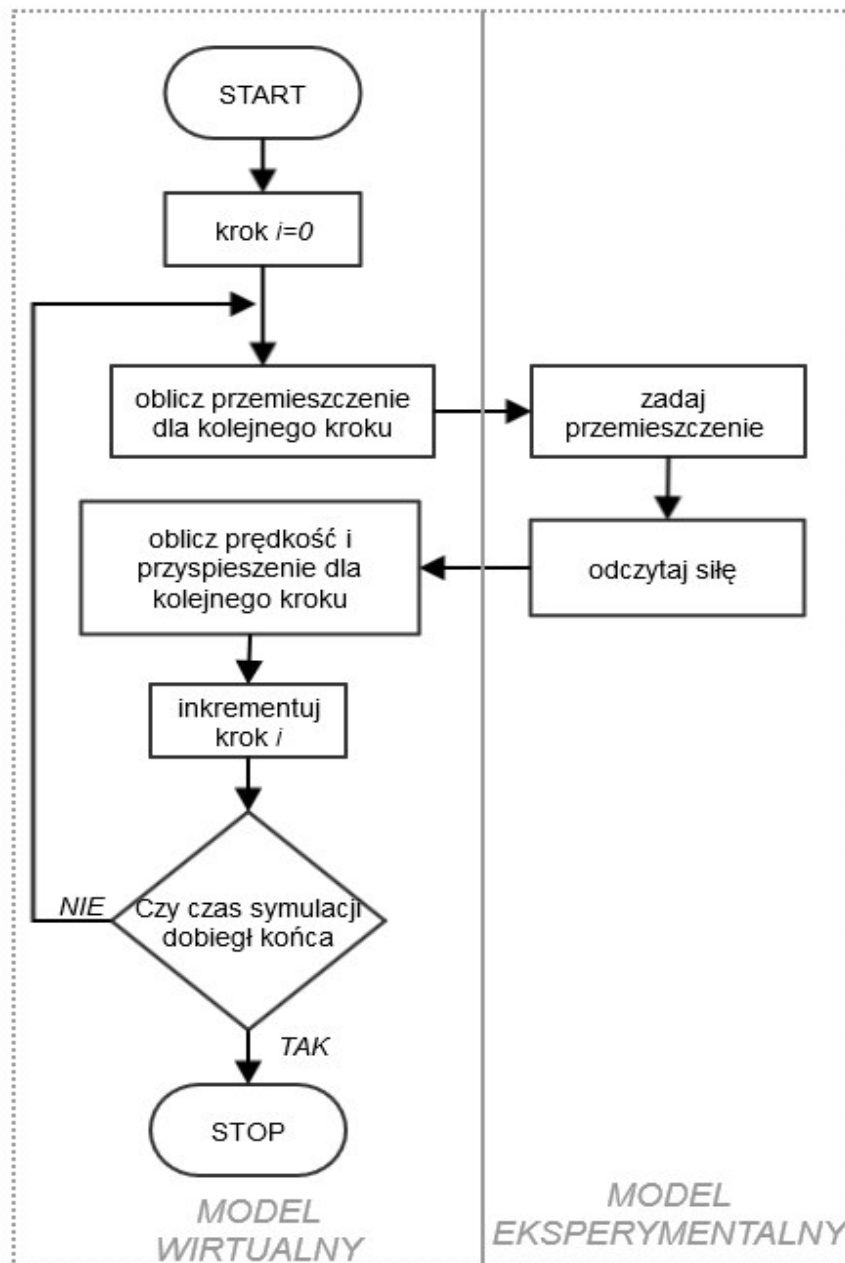
##### 4.1. Jawne schematy całkowania

W jawnych schematach stan przemieszczeń dla następnej iteracji obliczany jest jedynie na podstawie informacji dotyczących stanu w iteracji bieżącej. Algorytmy są dość proste, nie ma zbyt wielu operacji do wykonania [4, 10].

Największą wadą schematów jawnych jest warunkowa stabilność. Warunek stabilności dotyczy maksymalnego kroku czasowego, jaki można przyjąć. Maksymalny krok czasowy związany jest z największą częstotliwością drgań własnych całego układu mechanicznego. Im więcej stopni swobody posiada układ, tym częstotliwości drgań własnych są większe, a dopuszczalny maksymalny krok czasowy jest mniejszy [4, 10].



Przykładowy algorytm wykorzystujący jawny schemat całkowania (Metoda Różnic Centralnych) został szczegółowo opisany w [6].



Rysunek 4. Ogólny algorytm symulacji HIL dla badania układów mechanicznych [7]

## 4.2. Niejawne schematy całkowania

W niejawnych schematach stan przemieszczeń dla następnej iteracji obliczany jest na podstawie informacji dotyczących stanu z iteracji bieżącej oraz stanu z iteracji kolejnej. W niejawnych schematach jest o wiele więcej operacji do wykonania niż w schematach jawnych [4, 10].

Największą wadą schematów niejawnych w kontekście symulacji HIL jest to, że do obliczenia przemieszczeń dla kolejnej iteracji wymagana jest znajomość siły, która powstanie w części eksperymentalnej w kolejnej iteracji. Jako, że w momencie wykonywania obliczeń nie jest ona znana, wymusza to iteracyjne podejście w szukaniu rozwiązania [7, 10].

Zaletą schematów niejawnych, w porównaniu do jawnych, jest to, że są one często bezwarunkowo stabilne, tj. nie jest określony maksymalny dopuszczalny krok czasowy, algorytm będzie działał dla każdego przyjętego kroku czasowego, jednakże im będzie on większy, tym bardziej będzie spadać dokładność [4, 9].

Przykładowy algorytm wykorzystujący niejawny schemat całkowania (Metoda Newmarka) został szczegółowo opisany w [7]. Algorytm został eksperymentalnie zweryfikowany - przeprowadzona została symulacja HIL z wykorzystaniem mikrokontrolera National Instruments myRIO i maszyny wytrzymałościowej *Instron ElectroPuls E10000* (rys. 5). Jeden element kratownicy został zamontowany w maszynie wytrzymałościowej, podczas gdy reszta układu została zamodelowana za pomocą MES i analiza numeryczna przeprowadzona została w mikrokontrolerze sterującym maszyną.

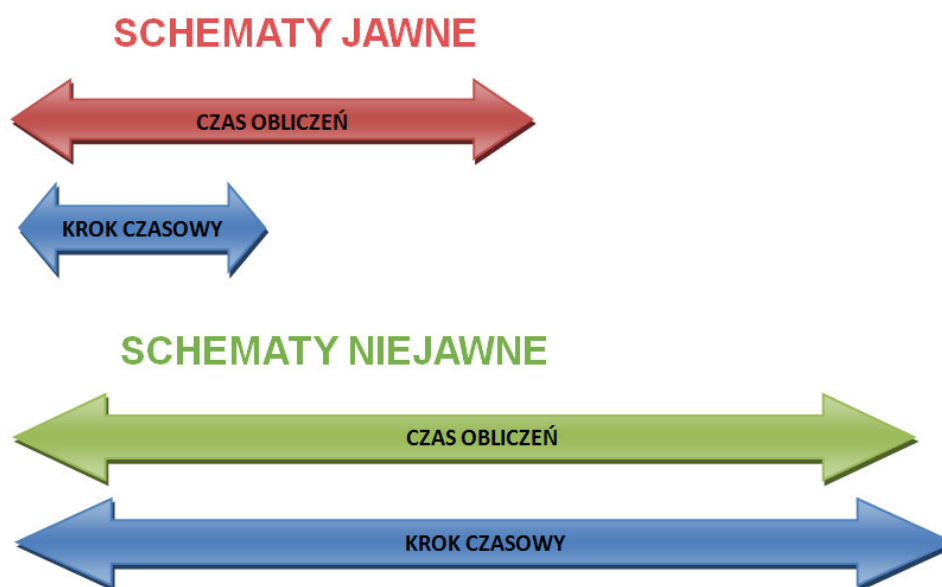


Rysunek 5. Urządzenia wykorzystane w eksperymencie oraz schemat komunikacji między nimi [7]

### 4.3. Obliczenia czasu rzeczywistego

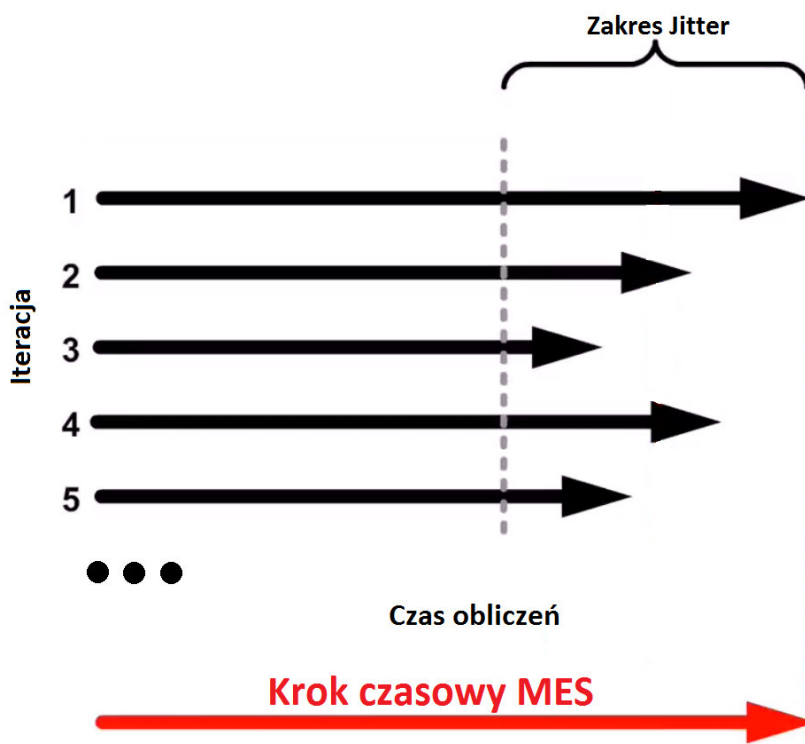
Pojęcie obliczeń w czasie rzeczywistym bardzo często jest kojarzone z bardzo szybkim wykonywaniem tych obliczeń. Nie jest to jednak prawdą. Czas rzeczywisty należy rozumieć jako możliwość wiarygodnej i niezawodnej odpowiedzi na wydarzenie poprzez wykonanie operacji w gwarantowanym czasie. Pojęcie czasu rzeczywistego oznacza więc bardziej „na czas” niż „bardzo szybko” [11, 12].

Aby wykonywać jakiegokolwiek operacje w czasie rzeczywistym na danym urządzeniu, musi ono być wyposażone w system operacyjny czasu rzeczywistego. System operacyjny ogólnego przeznaczenia (np. Microsoft Windows) różni się tym od systemu operacyjnego czasu rzeczywistego, że zasoby procesora dzielone są między programami, wiele programów musi działać w tle oraz system musi obsługiwać przerwania (np. klawiatura, Ethernet), podczas gdy system operacyjny czasu rzeczywistego zapewnia wykonywanie zadań o wysokim priorytecie w pierwszej kolejności i nie wymaga ingerencji użytkownika z urządzeń peryferyjnych. Systemy operacyjne czasu rzeczywistego zwykle implementuje się w systemach wbudowanych i mikrokontrolerach wykonujących czynności należące do jednej z trzech grup: odpowiedź na zdarzenie (np. poduszki powietrzne w samochodzie), sterowanie w zamkniętej pętli (np. regulacja PID) oraz krytyczne testy (np. ciągłe sprawdzanie naprężeń w ustroju nośnym mostu) [11, 12].



Rysunek 6. Jawne i niejawne schematy całkowania w aspekcie obliczeń czasu rzeczywistego [opracowanie własne]

Bardzo ważną kwestią jest wybór wariantu algorytmu spośród opisanych wcześniej w kontekście obliczeń czasu rzeczywistego. Jak wspomniano wcześniej, warunek stabilności w schematach jawnych określa maksymalny krok czasowy. Krok czasowy jest tym mniejszy, im większa jest największa częstotliwość drgań własnych układu. Im więcej stopni swobody, tym większe częstotliwości drgań własnych. Może więc dojść do sytuacji przedstawionej na rys. 6, kiedy dla modeli z dużą liczbą stopni swobody schematy jawne mogą wykluczać obliczenia w czasie rzeczywistym, ze względu na bardzo mały maksymalny dopuszczalny krok czasowy.



Rysunek 7. Fluktuacje (jitter) i dobór kroku czasowego MES dla obliczeń czasu rzeczywistego [opracowanie własne]

Jak widać z rys. 6, schematy niejawne pomimo, iż mają zdecydowanie dłuższy czas obliczeń dla pojedynczej iteracji, to ze względu na ich bezwarunkową stabilność, pozwalają na dostosowanie kroku czasowego. Aby dostosować krok czasowy algorytmu MES, należy wziąć pod uwagę fluktuacje (ang. jitter). Są to różnice w czasie wykonywania się zestawu tych samych

operacji w kolejnych iteracjach. Dla systemów operacyjnych ogólnego przeznaczenia zakres tych fluktuacji może być bardzo duży, podczas gdy dla systemów operacyjnych czasu rzeczywistego jest on o wiele mniejszy. Aby dobrać krok czasowy algorytmu MES, należy najpierw przeprowadzić kilka bądź kilkadziesiąt tysięcy iteracji obliczeń i ustawić krok czasowy dostosowany do najdłuższego zmierzonego czasu obliczeń, aby mieć pewność, że podczas przeprowadzania symulacji HIL, obliczenia nigdy się nie spóźnią. Ideę doboru kroku czasowego przedstawiono na rys. 7.

Zadania wykonywane przez mikrokontroler podczas przeprowadzania symulacji HIL należy podzielić na deterministyczne i niedeterministyczne. Zadania deterministyczne oznaczają uwzględnianie reżimu czasowego i są nimi sterowanie w zamkniętej pętli oraz akwizycja danych. Zadaniem niedeterministycznym, czyli bez reżimu czasowego, będą zatem zapisywanie danych, analiza i prezentacja wyników, obsługa sieci.

Algorytm dla mikrokontrolera musi zakładać absolutny priorytet dla zadań deterministycznych, tzn. że zadania niedeterministyczne będą wykonywane tylko w przerwach, gdy zasoby obliczeniowe zostaną zwolnione przez zadania deterministyczne.

#### **4.4. Metody przyspieszenia obliczeń**

Celem przyspieszenia obliczeń w czasie rzeczywistym, celem zmniejszenia kroku czasowego i zwiększenia dokładności, można wykorzystać obliczenia równoległe. Jeśli mikrokontroler wyposażony jest w wielowątkowy procesor, część analityczną badanego układu można podzielić na podstruktury i każdą z nich analizować w osobnym wątku równoległe. Algorytm podziału modelu MES na podstruktury pokazany został w [14].

Istnieje również możliwość zastosowania superpozycji modalnej do zmniejszenia rozmiaru modelu, pod warunkiem, że część analityczna badanego układu jest liniowa z proporcjonalnym tłumieniem. Superpozycja modalna, polega na transformacji współrzędnych geometrycznych MES do tzw. współrzędnych modalnych związanych z postaciami drgań własnych układu i wykonywania obliczeń na współrzędnych modalnych. Nie jest wymagane wykorzystywanie wszystkich postaci drgań własnych, bardzo często wystarczy kilka pierwszych [4, 14]. Wtedy układ o kilkuset bądź kilku tysiącach stopni swobody można zredukować do układu o zaledwie kilku stopniach swobody. Transformacji można dokonać po rozwiązaniu zagadnienia własnego dla badanego układu. Rozwiązanie zagadnienia własnego jest zadaniem trudnym, jednak wykonywanym przed rozpoczęciem symulacji HIL. Dzięki temu, poprzez wykonanie pewnych obliczeń wcześniej, możliwa jest redukcja kroku czasowego podczas symulacji.

W [8] znaleźć można przykład numeryczny, gdzie dzięki zastosowaniu superpozycji modalnej w symulacji HIL układu mechanicznego o 49 stopniach

swobody, można było model zredukować do 4 stopni swobody. Zastosowano jawny schemat całkowania, gdzie dla pełnego modelu maksymalny dopuszczalny krok czasowy wynikający z warunku stabilności wynosił 0,04 ms, a po redukcji 1,34 ms. Dzięki zastosowaniu superpozycji modalnej możliwe było przeprowadzenie symulacji dla jawnych schematów całkowania, gdyż dla modelu pełnego czas obliczeń dla pojedynczej iteracji znacznie przekraczał dopuszczalny krok czasowy, co wykluczało czas rzeczywisty.

## 5. Podsumowanie

W pracy przedstawiono wady i zalety jawnych i niejawnych schematów całkowania w algorytmach symulacji HIL z zastosowaniem obliczeń Metodą Elementów Skończonych w czasie rzeczywistym.

Jeśli to możliwe należy stosować schematy jawne, ze względu na ich prostotę, jednakże nie zawsze będzie to możliwe ze względu na warunek stabilności. W pozostałych przypadkach stosować należy schematy niejawne, które wymagają iteracyjnego podejścia.

Istnieje możliwość przyspieszenia obliczeń poprzez zastosowanie obliczeń równoległych lub superpozycji modalnej. Zabiegi te wymagają o wiele większego przygotowania do przeprowadzenia symulacji, dlatego należy zastanowić się czy są one konieczne, mimo że mogą dać bardzo dobre rezultaty.

## Literatura

1. Bursi O.S. *Computational Techniques for Simulation of Monolithic and Heterogeneous Structural Dynamic Systems*. Modern Testing Techniques for Structural Systems (2008), Udine: SpringerWienNewYork, s. 1-96.
2. Nakashima M., McCormick J., Wang T. *Hybrid simulation: A historical perspective*. Hybrid Simulation: Theory, Implementation and Applications (2008), : Taylor & Francis Group, Londyn, s. 3-14.
3. Chandrupatla T.R., Belegundu A.D. *Introduction to Finite Elements In Engineering*. Upper Saddle River: Prentice-Hall (2012).
4. Zienkiewicz O.C., Taylor R.L. *The Finite Element Method, Vol. 1: The Basis*, fifth ed. Oxford: Butterworth-Heinemann (2000).
5. Bąk R., Burczyński T. *Wytrzymałość materiałów z elementami ujęcia komputerowego*, WNT, Warszawa (2001).
6. Mucha W. *Real-time hybrid simulation using materials testing machine and finite element method*. 3rd Polish Congress of Mechanics and 21st International Conference on Computer Methods in Mechanics. PCM-CMM-2015 Short papers. Vol. 1 (2015), s. 417-418.
7. Mucha W., *Real-time hybrid simulation using materials testing machine and FEM*. Advances in mechanics: theoretical, computational and interdisciplinary issues. Proceedings of the 3rd Polish Congress of Mechanics (PCM) and 21st International Conference on Computer Methods in Mechanics (CMM) - PCM-CMM-2015. CRC Press/Balkema (2016), s. 419-422.

8. Mucha W., Kuś W. *Mode superposition and Real Time Finite Element Method in hybrid simulation*. 21th International Conference "Mechanika-2016" Conference Materials, zaakceptowane do druku (2016).
9. ni.com, z dnia 04.05.2016.
10. Shing P.B. *Integration schemes for real-time hybrid testing*. Hybrid Simulation: Theory, Implementation and Applications. Taylor & Francis Group, Londyn (2008), s. 25-34.
11. Buttazzo G.. *Hard Real-Time Computing Systems, Predictable Scheduling Algorithms and Applications*. Springer, New York (2011).
12. Kopetz H. *Real Time Systems, Design Principles for Distributed Embedded Applications*. Springer, New York (2011).
13. Kuś W, Mucha, W. *Real Time Computations Using FEM – Review of Applications and Possibilities*. Mechanika 2014. Proceeding of the 19th International conference. Kaunas (2014) s. 153-156.
14. Bathe K., Gracewski S. *On nonlinear dynamic analysis using substructuring and mode superposition*. Computers & Structures, Volume 13, Issues 5–6. Elsevier (1981), s. 699-707.

## **Porównanie wariantów algorytmu RTFEM w symulacjach typu hardware-in-the-loop**

### Streszczenie

W pracy przedstawiono warianty algorytmu symulacji HIL do badania układów mechanicznych, wykorzystującego Metodę Elementów Skończonych w obliczeniach czasu rzeczywistego. Omówione zostały wady i zalety algorytmów wykorzystujących jawne i niejawne schematy całkowania, oraz zalecenie przy wyborze wariantu. Pokazane zostały metody przyspieszenia obliczeń czasu rzeczywistego poprzez obliczenia równoległe lub redukcję modelu.

## **Comparison of RTFEM algorithm variants in hardware-in-the-loop simulations**

### Abstract

The paper presents different variants of the algorithm utilized in HIL simulations for investigating mechanical systems using Finite Element Method in real-time computations. Pros and cons of algorithms utilizing explicit and implicit integration schemes, and suggestions in choosing specific variant are discussed. Methods for speeding-up real time computations by parallel computations or model order reduction are shown.



Justyna Orwat<sup>1</sup>

## Wyznaczenie parametrów górotworu na podstawie wyników pomiarów geodezyjnych

### 1. Wprowadzenie

Z racji tego, że kierownictwo pewnej kopalni położonej na terenie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego stara się o udzielenie koncesji na wydobywanie węgla kamiennego ze złóż pokładowych, koniecznym jest wykonanie prognozy wpływów nowoprojektowanej eksploatacji górniczej na powierzchnię terenu. Jednak prognoza ta nie może zostać wykonana poprawnie bez znajomości aktualnych wartości parametrów, jakimi charakteryzuje się dany górotwór, m. in. współczynnika eksploatacji oznaczanego jako  $a$  oraz promienia zasięgu wpływów głównych, który wyrażany jest poprzez tangens kąta zasięgu wpływów głównych  $tg\beta$ . Ponieważ eksploatacja planowana jest w pobliżu rejonu, w którym wcześniej wydobywano już węgiel, dany górotwór należy uznać za naruszony i przyjąć takie wartości jego parametrów, jakie wyznaczono po zakończeniu eksploatacji w rejonie sąsiednim.

Zatem celem niniejszego opracowania jest określenie wartości parametrów górotworu zgodnie z przyjętą teorią prognozowania deformacji ciągłych W. Budryka – S. Knothego, po zakończeniu eksploatacji w pokładach 338/2, 341 oraz 358/1 w rejonie sąsiednim do przedmiotowego. Niniejsze parametry zostaną dodatkowo wyznaczone dla górotworu naruszonego eksploatacją dwóch: 338/2 i 358/1 oraz tylko jednego pokładu 341. Pozwoli to na zaobserwowanie, jak zmieniają się ich wartości w zależności od rozwoju eksploatacji w czasie.

### 2. Cel artykułu

Celem niniejszego artykułu jest wyznaczenie parametrów górotworu zgodnie z przyjętą teorią prognozowania deformacji ciągłych: teorią W. Budryka – S. Knothego po zakończeniu eksploatacji w pokładach 338/2, 341 i 358/1. Niniejsze parametry zostaną również wyznaczone po zakończeniu eksploatacji w dwóch pokładach 338/2 i 358/1 oraz w jednym pokładzie 341. Dzięki temu będzie można zaobserwować zmianę ich wartości spowodowaną rozwojem eksploatacji w czasie.

---

<sup>1</sup> Justyna.Orwat@polsl.pl, Zakład Geodezji i Ochrony Terenów Górniczych, Wydział Górnictwa i Geologii, Politechnika Śląska w Gliwicach, www.polsl.pl

### 3. Teoria wpływów W. Budryka – S. Knothego

Podstawową teorią wykorzystywaną przy prognozowaniu deformacji ciągłych jest teoria wpływów eksploatacji górniczej na powierzchnię terenu zaproponowana przez S. Knothego oraz W. Budryka w pracy [1].

Obniżenie końcowe  $W_k$  punktu  $P$  położonego na powierzchni terenu nad polem wydobywczym o powierzchni  $S$  i grubości  $g$  spowodowane jego eksploatacją wynosi:

$$W_k(P) = -\frac{ag}{r^2} \iint e^{-\pi\left(\frac{L}{r}\right)^2} dS, \quad (1)$$

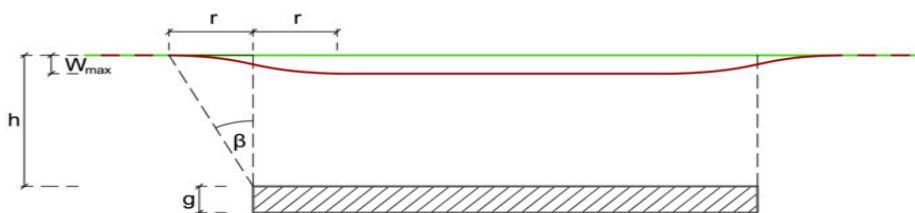
gdzie:  $a$  – współczynnik osiadania skał stropowych;  $r$  – promień zasięgu wpływów głównych, m;  $L$  – odległość punktu od frontu eksploatacyjnego, m.

Profil niecki obniżeniowej powstałej na skutek wybrania dostatecznie dużej parceli o wymiarach  $S \times g$  charakteryzuje się następującymi właściwościami (rysunek 1):

- wpływy główne występują w pewnej odległości  $r$  od krawędzi pola eksploatacyjnego,
- nad środkiem pola eksploatacyjnego profil niecki obniżeniowej jest płaski (niecka nadpełna), a osiadania przyjmują tutaj wartość maksymalną równą:

$$W_{\max} = -ag; \quad (2)$$

- punkt przegięcia niecki położony jest bezpośrednio nad krawędzią pola eksploatacyjnego,
- obniżenie nad krawędzią pola eksploatacyjnego wynosi połowę wartości obniżenia maksymalnego,
- niecka jest symetryczna.



Rysunek 1. Profil niecki obniżeniowej wg. teorii W. Budryka – S. Knothego [opracowanie własne]

#### 4. Charakterystyka eksploatacji dokonanej

W pewnym rejonie eksploatacyjnym prowadzono wydobycie węgla kamiennego w trzech pokładach: 338/2, 341 i 358/1 przez okres około 10 lat.

Jako pierwszy, w latach 2001 – 2006 eksploatowany był pokład 338/2 wyrobiskami ścianowymi oznaczonymi od B – 1 do B – 4 oraz C – 1. Zastosowano tutaj system podłużny z zawałem skał stropowych. Wysokość furty eksploatacyjnej wahała się od 2,5 m do 3,0 m. Pokład ten zalegał najpłycej (w porównaniu do pozostałych pokładów) na średniej głębokości wynoszącej około 600 m. Pokład 338/2 zapadał się w kierunku południowo – wschodnim, a średnia wartość kąta nachylenia wynosiła około 5,5°.

Pokład 341 również eksploatowany był ścianami numerowanymi od B – 1 do B – 4 systemem podłużnym z wypełnieniem pustki powstałej w górotworze skałami zawałowymi. Eksploatację prowadzono tutaj najpóźniej od 2007 do 2011 r. Pokład 341 zalegał na średniej głębokości równej 635 m i zapadał się w kierunku południowo – wschodnim pod kątem wynoszącym około 5° w stosunku do poziomu. Miąższość eksploatacyjna wynosiła tutaj od 2,3 m do 3,0 m.

Pokład 358/1 w latach 2002 – 2006 eksploatowany był siedmioma ścianami (B – 1 ÷ B – 7) na wysokość od 2,0 m do 2,9 m systemem poprzecznym na zawał z częściowym doszczelnieniem zrobów podsadzką hydrauliczną. Pokład ten położony był najgłębiej na średniej głębokości wynoszącej około 1000 m. Upad w kierunku południowo – wschodnim wynosił około 4,5°.

Najważniejsze parametry górniczo – geologiczne eksploatacji dokonanej przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie parametrów górniczo – geologicznych eksploatacji dokonanej w przedmiotowym rejonie

Eksploatacja pokładów 338/2, 341 i 358/1 (na zawał, upad: 4,5° ÷ 5,5° na południowy – wschód)			
Pokład / Cecha eksploatacji	338/2	341	358/1
Nazwy wyrobisk ścianowych	B-1 ÷ B-4, C-1	B-1 ÷ B-4	B-1 ÷ B-7
Lata eksploatacji	2001 ÷ 2006	2007 ÷ 2011	2002 ÷ 2006
Okres eksploatacji [lata]	5	4	4
Głębokość eksploatacji [m]	600	635	1000
Wysokość furty [m]	2,5 ÷ 3,0	2,3 ÷ 3,0	2,0 ÷ 2,9

Źródło: Opracowanie własne

## 5. Charakterystyka sieci obserwacyjnej oraz pomiarów geodezyjnych

Pomiary obniżeń terenu górniczego spowodowanych eksploatacją pokładów wykonywano na 43 punktach pomiarowych trwale zastabilizowanych w gruncie, w przybliżeniu położonych na jednej prostej przebiegającej nad środkiem pola ścianowego B – 2 w pokładzie 338/2, równoległe do jego wybiegu. Takie usytuowanie punktów obserwacyjnych zagwarantowało możliwość obserwacji całego profilu niecki obniżeniowej [2], bez konieczności późniejszego wprowadzania korekt do wartości wskaźników deformacji ze względu na nachylenie pokładu oraz linii pomiarowej w stosunku do kierunku wybiegu [3]. Średnia odległość pomiędzy punktami obserwacyjnymi wynosiła około 42 metry, a łączna długość linii około 1,8 km.

Pomiary wysokości punktów wykonywane były niwelatorem kodowym, średnio raz na cztery miesiące, metodą precyzyjnej niwelacji geometrycznej ze środka, z dokładnością do 0,1 mm. Pierwszy, bazowy pomiar wysokości punktów, do którego odnoszono wyniki kolejnych cykli pomiarowych, wykonano jeszcze przed rozpoczęciem eksploatacji w danym rejonie, a ostatni – po jej zakończeniu. W przeciągu 10 lat łącznie wykonano 30 pomiarów wysokości punktów, z których można było wyodrębnić dwa cykle obserwacyjne reprezentujące wpływy pochodzące z eksploatacji dwóch: 338/2 oraz 358/1 i trzech pokładów: 338/2, 358/1 oraz 341.

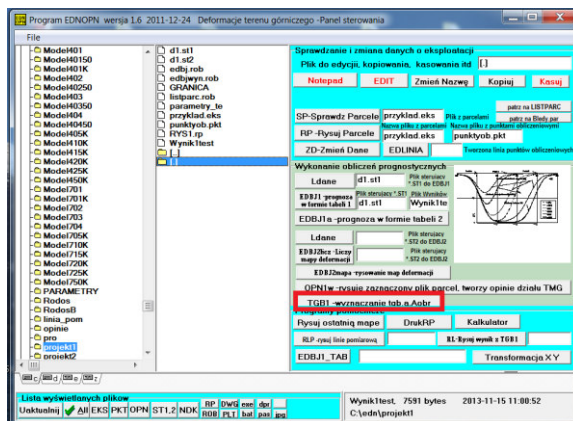
## 6. Wyznaczenie wartości parametrów $a$ oraz $\tan\beta$

Wartości współczynnika eksploatacji  $a$  oraz tangensa kąta zasięgu wpływów głównych  $\beta$  zostały wyznaczone przy użyciu pakietu programów komputerowych EDN – OPN służących do prognozowania deformacji ciągłych terenu górniczego [4], a w szczególności przy pomocy programu TGB1 (rysunek 2).

Program TGB1 wyznacza wartości parametrów górotworu na podstawie przyjętej teorii prognozowania deformacji (tu teorii W. Budryka – S. Knothego). Program ten wykorzystuje metodę najmniejszych kwadratów, co oznacza, że tak wyznacza on wartości parametrów, aby suma kwadratów różnic obniżeń rzeczywiście pomierzonych i obliczonych teoretycznie (przy zastosowaniu różnych wartości parametrów) we wszystkich punktach pomiarowych (obliczeniowych) była jak najmniejsza:

$$\sum_{i=1}^n (W_{pom} - W_{teor})^2 = \text{minimum} \quad (3)$$

W plikach z danymi do wyznaczenia wartości parametrów górotworu należało zawrzeć numery oraz współrzędne punktów pomiarowych linii obserwacyjnej, a także odnotowane na nich w wybranych cyklach pomiarowych wartości obniżeń.



Rysunek 2. Panel główny programu EDN – OPN m. in. z programem TGB1 zaznaczonym czerwoną ramką [opracowanie własne]

Wyróżniono dwa cykle pomiarowe, których obniżenia reprezentują wpływy eksploatacji kolejnych pokładów:

- cykl z grudnia 2006 roku (pomiar 22) uwidaczniający wpływy pochodzące z eksploatacji pokładów 338/2 i 358/1 (czasookres obliczeniowy I: 01.04.2001 ÷ 15.12.2006);
- cykl z października 2011 roku (pomiar 30) uwidaczniający wpływy pochodzące z eksploatacji pokładów 338/2, 358/1 oraz 341 (czasookres obliczeniowy II: 01.04.2001 ÷ 15.10.2011).

Z kolei wartości obniżeń terenu wywołanych eksploatacją tylko jednego pokładu 341 uzyskano z różnicy obniżeń odnotowanych w cyklach pomiarowych 22. i 30. W ten sposób otrzymano trzeci czasookres obliczeniowy III: 15.12.2006 ÷ 15.10.2011.

Parametry górotworu wyznaczone dla poszczególnych zakresów eksploatacji przedstawiono w tabeli 2.

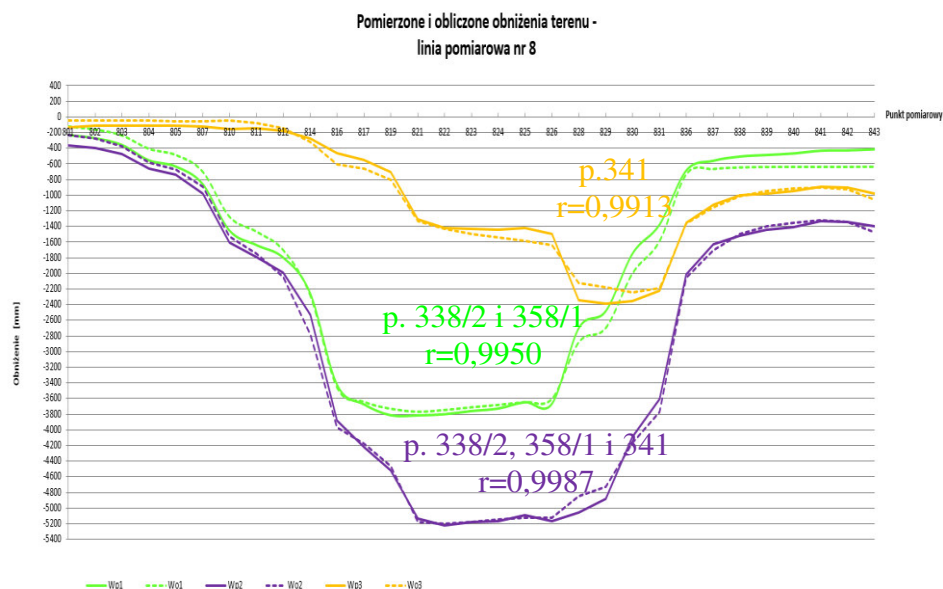
Tabela 2. Zestawienie wyznaczonych parametrów górotworu

Czasookres obliczeniowy (zakres eksploatacji)	Wyznaczone parametry górotworu	
	a	tgβ
I. 01.04.2001 ÷ 15.12.2006 (Pokłady 338/2 i 358/1)	0,7120	2,624
II. 01.04.2001 ÷ 15.10.2011 (Pokłady 338/2, 358/1 i 341)	0,7112	2,512
III. 15.12.2006 ÷ 15.10.2011 (Pokład 341)	0,7872	2,424

Źródło: Opracowanie własne

Zgodnie z informacjami zaprezentowanymi w powyższej tabeli, największą wartość współczynnika osiadania skał stropowych  $a$  otrzymano dla eksploatacji tylko jednego pokładu (341) i wyniosła ona około 0,8. W przypadku zwiększenia zakresu eksploatacji do dwóch, trzech pokładów, współczynnik eksploatacji spadł do wartości równej ponad 0,7. Sytuacja taka jest zgodna z poglądami prezentowanymi w literaturze przedmiotu przez uznanych specjalistów, m. in. przez J. Kwiatka w pracy [5], iż wartość współczynnika  $a$  maleje wraz ze zwiększaniem zakresu eksploatacji.

W literaturze, m. in. w pracach [6, 7] pojawia się także stwierdzenie, że wartość tangensa kąta zasięgu wpływów głównych  $\beta$  również maleje wraz z rozwojem eksploatacji w czasie (zwiększa się promień zasięgu wpływów głównych). Potwierdzeniem tego są wartości parametru  $\text{tg}\beta$  uzyskane w przypadku eksploatacji dwóch pokładów: 338/2 i 358/1 (ponad 2,6) oraz trzech: 338/2, 358/1 i 341 (ponad 2,5). Wyjątkiem od przedstawionej reguły jest wartość  $\text{tg}\beta$  uzyskana dla eksploatacji jednego pokładu 341 na głębokości 635 m, która wynosi ponad 2,4. Należy przypomnieć, że pokład ten eksploatowany był jako ostatni w górotworze już naruszonym wcześniejszą, niemalże równoczesną eksploatacją pokładów 338/2 na głębokości 600 m oraz 358/1 na głębokości 1000 m. Naruszenie górotworu oraz zmiana poziomu wydobywczego na wyższy poskutkowały znacznym wzrostem zasięgu wpływów.



Rysunek 3. Pomierzone (linia ciągła) i obliczone (linia przerywana) obniżenia punktów pomiarowych wywołane eksploatacją kolejnych pokładów [opracowanie własne]

Na rysunku 3 przedstawiono dopasowania obniżeń obliczonych za pomocą programu EDN – OPN przy użyciu wcześniej wyznaczonych wartości parametrów teorii wpływów W. Budryka – S. Knothego (linia przerywana) do wartości obniżeń pomierzonych na punktach linii pomiarowej (linia ciągła) po zrealizowaniu danych zakresów eksploatacji. Widać, że we wszystkich przypadkach wartości współczynnika korelacji  $r$  są bardzo bliskie jedności, w związku z czym można sądzić, że wartości parametrów  $a$  i  $tg\beta$  zostały wyznaczone poprawnie. Najbardziej wiarygodne wartości parametrów otrzymano po zakończeniu eksploatacji w trzech pokładach (najwyższy współczynnik korelacji: 0,9987), a najmniej – po ukończeniu wydobywania w pokładzie 341 (najniższy współczynnik korelacji: 0,9913). Należy pamiętać, że niekiedy obniżeniową wywołaną eksploatacją tylko jednego pokładu otrzymano na drodze różnicy obniżeń pomierzonych, spowodowanych eksploatacją kolejno dwóch i trzech pokładów (niekiedy różnicowa). W związku z tym uzyskany profil niecki najmniej odpowiada profilowi rzeczywistemu, z czego wynikają największe rozbieżności pomiędzy wartościami obniżeń policzonych i faktycznie zmierzonych.

## **7. Wnioski**

Parametry teorii wpływów W. Budryka – S. Knothego po zakończeniu eksploatacji w pokładach 338/2, 358/1 i 341 w danym rejonie wynoszą:

- współczynnik osiadania skał stropowych  $a = 0,71$ ;
- tangens kąta zasięgu wpływów głównych  $tg\beta = 2,5$ .

Otrzymana wartość współczynnika korelacji, pomiędzy wartościami obniżeń pomierzonych po zakończeniu eksploatacji w trzech pokładach a obliczonych przy użyciu programu komputerowego EDN – OPN z zastosowaniem wyznaczonych wartości parametrów, bliska jedności pozwala stwierdzić, że wartości niniejszych parametrów zostały określone prawidłowo. Zatem mogą one zostać wykorzystane do sporządzenia rzetelnej prognozy wpływów na powierzchnię terenu nowoprojektowanej eksploatacji w rejonie sąsiednim.

Zaprezentowany w artykule przykład obliczeń wartości parametrów górotworu  $a$  i  $tg\beta$  w zależności od zakresu eksploatacji potwierdza pojawiające się w literaturze przedmiotu stwierdzenia, że wartości tych parametrów maleją wraz ze zwiększaniem krotności eksploatacji.

Prowadzenie eksploatacji w górotworze naruszonym oraz zmiana kolejności eksploatacji pokładów (wbrew ogólnie przyjętej zasadzie prowadzenia eksploatacji najpierw w pokładach zalegających na mniejszych głębokościach i stopniowego przechodzenia w głąb górotworu) mogą przyczynić się do powstawania anomalii w wartościach omawianych tutaj parametrów.

## Literatura

1. Knothe S. *Prognozowanie wpływów eksploatacji górniczej*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1984.
2. Szpetkowski S. *Pomiary deformacji na terenach górniczych*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1998.
3. Mielimąka R. *Wpływ kolejności i kierunku eksploatacji prowadzonej frontami ścianowymi na deformacje terenu górniczego*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2009.
4. Białek J. *Algorytmy i programy komputerowe do prognozowania deformacji terenu górniczego*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2003.
5. Praca zbiorowa pod red. Kwiatka J. *Ochrona obiektów budowlanych na terenach górniczych*, Wydawnictwo Głównego Instytutu Górnictwa, Katowice 1998.
6. Kowalska – Kwiatek J. *Zmienność parametru  $tg\beta$  wraz z rozwojem niecki obniżeniowej*, Kwartalnik Górnictwo i Geologia, 4 (1), s. 57 – 66, 2009.
7. Rogusz Z. *Wpływ czynników geologiczno – górniczych na wartość parametru  $tg\beta$  teorii W. Budryka – S. Knothe w świetle badań terenowych*, praca doktorska niepublikowana, Główny Instytut Górnictwa, Katowice 1977.



## Wyznaczenie parametrów górotworu na podstawie wyników pomiarów geodezyjnych

### Streszczenie

Artykuł prezentuje sposób wyznaczenia wartości wybranych parametrów, jakimi charakteryzuje się górotwór położony w danym rejonie eksploatacyjnym zlokalizowanym w granicach obszaru górniczego pewnej kopalni węgla kamiennego. Wartości parametrów teorii wpływów W. Budryka – S. Knothe:  $a$  – współczynnika osiadania skał stropowych (in. współczynnika eksploatacji) oraz  $tg\beta$  – tangensa kąta  $\beta$  określającego zasięg wpływów głównych wyznaczono przy pomocy programu komputerowego TGB1 wchodzącego w skład pakietu programów EDN – OPN. Wartości parametrów obliczono na podstawie wyników geodezyjnych pomiarów obniżeń 43 punktów pomiarowych stale zastabilizowanych w gruncie nad środkiem pola ścianowego B – 2 w pokładzie 338/2 (równoległe do jego wybiegu) i leżących w przybliżeniu na jednej prostej (linii obserwacyjnej nr 8). Dzięki regularnemu wykonywaniu niwelacji precyzyjnej ze środka możliwe było wydzielenie cykli pomiarowych obrazujących wpływy pochodzące kolejno z eksploatacji dwóch: 338/2 i 358/1 oraz trzech pokładów: 338/2, 358/1 i 341. Możliwe było określenie wartości parametrów górotworu, jakimi cechował się on po zakończeniu eksploatacji wymienionych pokładach. Na podstawie różnicy obniżeń odnotowanych na punktach obserwacyjnych po zakończeniu wydobywania w dwóch i trzech przedmiotowych pokładach (niecki różnicowej), wyznaczono parametry górotworu, jakimi się on charakteryzuje po ukończeniu eksploatacji tylko w jednym pokładzie (341). Następnie dokonano oceny uzyskanych wartości parametrów górotworu na podstawie dopasowań teoretycznych obniżeń punktów (obliczonych z uwzględnieniem wyznaczonych wartości parametrów) do obniżeń praktycznych. Jako wskaźnik obrazujący stopień dopasowania poszczególnych profili niecek obniżeniowych przyjęto tutaj współczynnik korelacji pomiędzy wartościami obniżeń obliczonych i pomierzonych.

## Determining the rock mass parameters based on geodesic measurements

### Abstract

The article presents the method of determining the values of selected parameters, that the rock mass located in the exploitation area within the mining area of some coal mine is characterized by. The parameters values of the W. Budryk – S. Knothe influences theory:  $a$  – a coefficient of subsiding the roof rocks (called other way a coefficient of exploitation) and  $tg\beta$  – tangent of the  $\beta$  angle defining the range of the main influences, determined by the TGB1 computer program composed in the package of the EDN – OPN programs, used for forecasting the effects of mining exploitation in the form of continuous deformations of mining area. The values of parameters were calculated on the basis of results of geodesic measurements of subsidences of 43 measuring points, constantly stabilized in the ground above the middle part of an exploitation wall B - 2 in the coal bed 338/2 (parallel to its runway), and lying approximately on a straight line (observation line no. 8). By doing precision leveling from the middle regularly, it was possible to separate measuring cycles that are showing the influences coming from exploitation of two: 338/2 and 358/1, and three: 338/2, 358/1 and 341 coal beds. Thus, it was possible to determine the parameters of the rock mass, which it was characterized after the finish of an exploitation in two and three above-mentioned coal beds. Based on the differential subsidences recorded on the observation points at the end of excavation in these two and three coal beds (a differential trough), parameters of the rock mass were determined. That is characterizing the state of rock mass after finishing an exploitation in the only one coal bed (341). Then, the parameters values of the rock mass were determined on the basis of matching theoretical horizontal displacements of points (calculated taking into account values of the parameters) to the practical values of subsidences. As an indicator, that shows the degree of matching individual profiles of subsidence troughs, assumed the correlation coefficient between the calculated and measured values of subsidences.

Liwia Sozańska-Jędrasik<sup>1</sup>, Monika Karoń<sup>1</sup>, Janusz Cwiek<sup>1</sup>

## **Korozja naprężeniowa i niszczenie wodorowe stopów magnezu**

### **1. Wprowadzenie**

Wzrost zastosowania stopów lekkich wśród materiałów konstrukcyjnych stosowanych do budowy samolotów oraz w przemyśle motoryzacyjnym ma na celu zmniejszenie masy konstrukcji i oszczędności energii. Ze względu na niską gęstość, dobrą przewodność cieplną oraz tłumienie drgań, stopy magnezu mają szerokie zastosowanie, ponieważ są najlżejsze wśród wszystkich metalowych materiałów konstrukcyjnych. Stopy magnezu są bardzo podatne na korozję ogólną i wżerową oraz na korozję naprężeniową i niszczenie wodorowe. Ogranicza to ich zakres stosowania oraz wymaga dodatkowych zabiegów w celu ochrony przed skutkami korozji [1, 2].

Istnieją różne rodzaje korozji magnezu i jego stopów. Korozja stopów magnezu jest głównie związana z występowaniem zanieczyszczeń powietrza oraz negatywnym wpływem oddziaływań środowiskowych, a w szczególności występujących soli. Magnez i jego stopy mogą łatwo ulegać korozji, ze względu na charakter tego pierwiastka, który jest aktywny chemicznie. Plasuje się na piątym miejscu szeregu napięciowego metali. Charakteryzuje się wysokim stopniem elektroujemności, przez co w prosty sposób reaguje, tworząc roztwory elektrolitów. Magnez łatwo ulega rozpuszczeniu anodowemu. Wynika to ze znacznej różnicy potencjałów pomiędzy nim a najczęściej spotykanymi metalami, co sprzyja tworzeniu się ogniw lokalnych. Ze względu na powyższe własności można wyróżnić wiele rodzajów korozji magnezu i jego stopów np.: korozję atmosferyczną, wżerową czy szczelinową. Jednak to korozja zmęczeniowa, naprężeniowa i niszczenie wodorowe należą do najbardziej niebezpiecznych jej rodzajów [1 ÷ 3].

Własności stopów magnezu takie, jak odporność korozyjna, leżność, spawalność, wytrzymałość itp., mogą być modyfikowane poprzez dodatki stopowe np.: aluminium, cynk, mangan, jak również dodatki metali ziem rzadkich [1 ÷ 3]. Głównym dodatkiem w stopach magnezu jest aluminium, którego stężenie mieści się w granicach 3 ÷ 11%. Aluminium w odlewniczych stopach magnezu zwiększa wydłużenie i wytrzymałość, zmniejsza skurcz oraz poprawia leżność. Dodatek cynku w stężeniu około 5% zwiększa wydłużenie

---

<sup>1</sup> Liwia.Sozanska@polsl.pl, Monika.Karon@polsl.pl, Janusz.Cwiek@polsl.pl, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://www.polsl.pl/Strony/Witamy.aspx>

oraz wytrzymałość stopów magnezu, poprawia także lejność. Mangan dodawany zwykle w stężeniu do ok. 0,5%, poprawia odporność na korozję, pozwala na spawanie stopów magnezu oraz zwiększa wytrzymałość. Własności stopów magnezu polepszają dodatki Zr, Ce (do 1%) i dodatki metali ziem rzadkich (do ok. 4%) w podwyższonych temperaturach [2].

W stopach magnezu występują różne modele i mechanizmy niszczenia wodorowego. Znaczący udział w naprężeniowym pękaniu korozyjnym ma wodór, wspomagając propagację pęknięć śródkrystalicznych. Nie bierze jednak bezpośrednio udziału w procesie niszczenia stopów magnezu. Źródłem wodoru jest zwykle reakcja magnezu z wodą, w wyniku której powstaje wodorotlenek magnezu i wodór. W literaturze technicznej istnieją akceptowane mechanizmy, z których niektóre mogą występować jednocześnie [3]:

- dekohezji sieci wspomaganej wodorem (HEDE);
- zlokalizowanej plastyczności wspomaganej wodorem (HELP);
- generowania dyslokacji w wyniku adsorpcji wodoru na powierzchni wierzchołka pęknięcia (AIDE);
- tworzenia kruchych faz wodorkowych w wierzchołku pęknięcia pod wpływem naprężeń ściskających lub opóźnionych pęknięć wodorkowych (DHC).

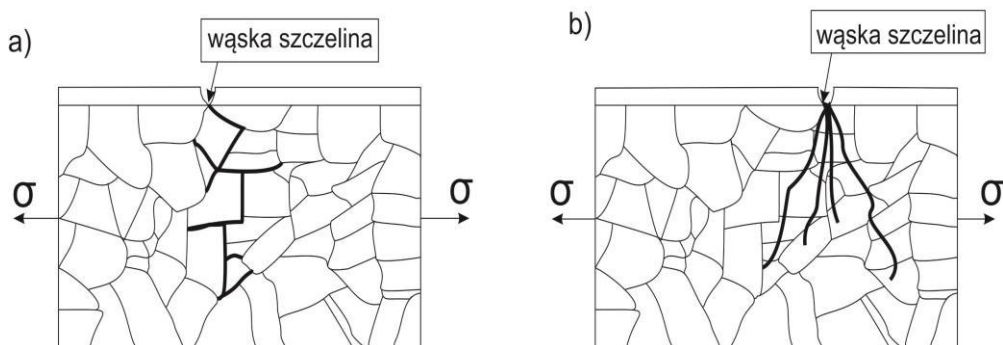
## 2. Cel pracy

Celem pracy jest omówienie zagadnień związanych z korozją naprężeniową oraz niszczeniem wodorowym zachodzących w stopach magnezu.

## 3. Korozja naprężeniowa

Korozja naprężeniowa (SCC – Stress Corrosion Cracking) zaliczana jest do jednej z najbardziej niebezpiecznych typów korozji. Korozja ta występuje miejscowo, zachodzi wówczas, gdy na materiał równocześnie działają statyczne naprężenia rozciągające ( $\sigma$ ) i agresywne środowisko korozyjne. Jest to zjawisko niebezpieczne, które zachodzi w sposób utajony, korozja ogólna jest mała, a osady korozyjne nie są widoczne. Następstwem korozji naprężeniowej jest powstawanie wąskich szczelin nie wykazujących oznak odkształcenia plastycznego. Istnieją dwa sposoby degradacji materiału [10÷12]:

- *korozja międzykrystaliczna*, gdzie niszczenie materiału wzdłuż granic ziarn (rys. 1a), zazwyczaj zachodzi w stopach dwufazowych, gdyż w porównaniu z osnową Mg( $\alpha$ ) inna faza charakteryzuje się wyższym potencjałem korozyjnym. Własności elektrochemiczne drugiej fazy warunkują stopień intensywności korozji.
- *korozja transkrystaliczna*, wówczas niszczenie materiału poprzez ziarna (rys. 1b). Wywoływana jest wzajemnym oddziaływaniem wodoru spulapkowanego z mikrostrukturą.



Rysunek 1. Schemat a) korozji międzykrystalicznej, b) korozji transkrystalicznej [28]

Teorie korozji naprężeniowej opisane są przez procesy zarodkowania i rozwoju szczelin. Termin zarodkowania szczelin odpowiada na pytanie jakie właściwości fizyczne materiału, a także jakie niejednorodności strukturalne odpowiadają za miejsca w których pojawiają się pierwsze stadia korozji naprężeniowej [10, 13÷15, 19].

Proces zarodkowania i rozwoju szczelin jest związany z (rys. 2) [10, 13÷15, 19]:

- adsorpcją w miejscach, gdzie następuje koncentracja naprężeń. Ulegać jej mogą składniki elektrolitu lub H, które powstają w wyniku katodowej reakcji – w stopach magnezu mogą być powodem tworzenia i rozwoju szczelin;
- działaniem naprężeń, powodujących rozrywanie warstwy pasywnej poprzez odkształcanie plastyczne metalu;
- niejednorodnościami w materiale tj. segregacje składników, granice ziaren, zubożenie w składnik stopowy, wydzielenia obcych faz. Granice ziaren i faz, które tworzą ciągłą siatkę należą do miejsc najefektywniejszych zarodkowania i rozwoju szczelin.

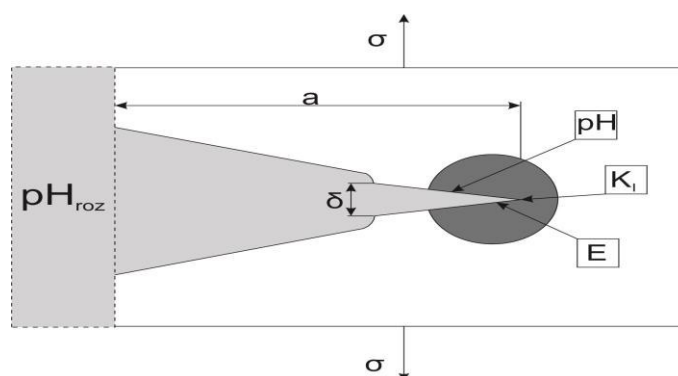
W materiale istnieje zazwyczaj kilka czynników skutkujących zarodkowaniem i rozwojem mikropęknięć. Istnieją dwie grupy modeli zarodkowania i rozwoju szczeliny, do których zalicza się [10, 13÷15]:

- modele elektrochemiczne – rozwój szczeliny jest wynikiem elektrochemicznego rozpuszczania metalu na dnie szczeliny,
- modele mechaniczne – rozwój szczeliny jest wynikiem mechanicznego rozrywania.

Destrukcyjna stopów magnezu zachodząca przez korozję naprężeniową, może przebiegać w różnych środowiskach np. w wodzie destylowanej, powietrzu, roztworach zawierających chlorki oraz w wodzie morskiej. Wodór wspomaga niszczące działanie. Powstaje on podczas reakcji z wodą i zwiększa szybkość propagacji pęknięć w materiale. Zjawisko to łączy się więc z niszczeniem wodorowym. Działanie wodoru, który jest pochłaniany przez stopy metali,

wpływa na ich skłonność do korozji naprężeniowej. Za kluczowy mechanizm uważana jest kruchość wodorowa [16]. Mechanizm oddziaływania wodoru na stopy magnezu składa się z 3 etapów [16]:

- etap I - dyfuzja wodoru do materiału - wodór atomowy zostaje rozpuszczony w sieci krystalicznej stopu,
- etap II - tworzenie wydzieliń wodorków - lokalne stężenie zaabsorbowanego wodoru przekracza wartość krytyczną,
- etap III - kruche pękanie spowodowane obecnością wodorków.



Rysunek 2. Korozja naprężeniowa - model strefy aktywnej w szczelinie korozyjnej;  $K_I(\delta)$  - współczynnik intensywności naprężeń,  $a$  - długość szczeliny,  $E$  - potencjał elektrodoowy metalu,  $pH$  - stężenie jonów wodorowych,  $\delta$  - rozwartość wierzchołka szczeliny,  $\sigma$  - naprężenia rozciągające [25, 27]

Wnikanie wodoru do materiału może odbywać się bezpośrednio z fazy gazowej lub elektrochemicznie, lecz w pierwszym musi nastąpić dysocjacja wodoru do postaci atomowej. Procesy elektrochemiczne należą do innych sposobów dostarczania wodoru, wówczas nawodorowywanie występuje podczas wymuszonej polaryzacji katodowej, bądź podczas naturalnych procesów korozyjnych [16]. W warunkach eksploatacyjnych oddziaływanie wodoru, który pochodzi z HCl, podwaja siłę, natomiast pochodzący z H<sub>2</sub>S potraja ją w stosunku z oddziaływaniem gazowego wodoru przy jednakowym ciśnieniu [19].

Mimo wielu danych literaturowych [14, 15, 18, 19], zjawisko korozji naprężeniowej jest nadal stosunkowo mało rozpoznane, z powodu wzrastającej liczby stopów, dla których stwierdzono podatność oraz rosnącej liczby środowisk, które wywołują ten typ korozji.

Korozję naprężeniową charakteryzują takie parametry jak:

- naprężenie progowe  $\sigma_{SCC}$  [MPa],
- progowy współczynnik intensywności naprężeń  $K_{ISCC}$  [MPa·m<sup>1/2</sup>],
- szybkość rozwoju szczelin korozyjnych  $V_{SCC}$  [mm/h].

Badania korozji naprężeniowej stopów magnezu dowodzi, że w wielu środowiskach, także w czystej wodzie, naprężenie progowe korozji naprężeniowej  $\sigma_{SCC}$  wynosi 50% wartości granicy plastyczności.

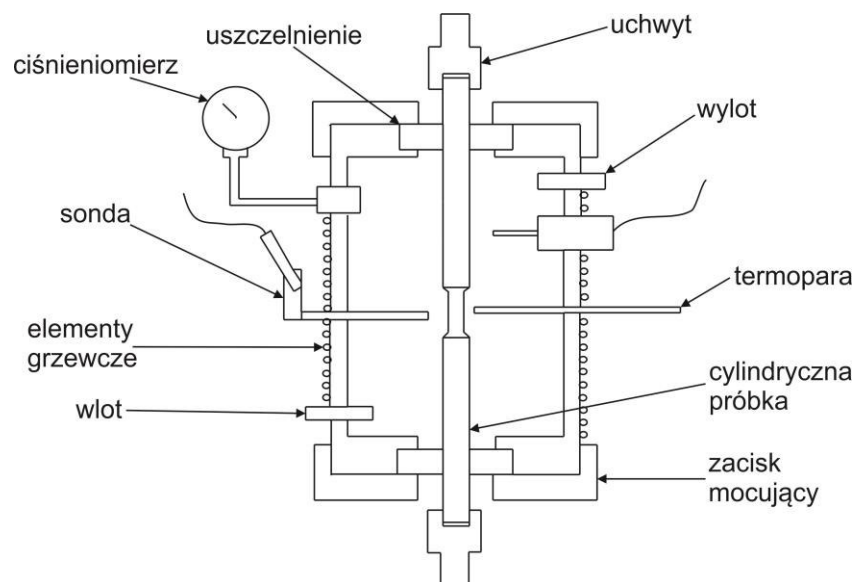
### 3.1. Metody badań korozji naprężeniowej

Do badań, które pozwalają ocenić skłonność materiałów do korozji naprężeniowej zaliczą się [4÷7]:

- próby korozyjne przy stałym obciążeniu,
- próby korozyjne przy stałym odkształceniu,
- próby korozyjne przy stałym odkształceniu lub obciążeniu próbek z przedpęknięciem,
- próby korozyjne z odtwarzaniem zmiany roboczych parametrów, w których pracują określone elementy konstrukcyjne lub jednostki przemysłowe,
- próby korozyjne odkształcania z małą prędkością.

W polskich normach opisane zostały metody badań korozji naprężeniowej, do norm tych należą m.in.:

- **PN-69/H-04609**: 1969. Korozja metali. Terminologia,
- **PN-EN ISO 7539**: 2000. Korozja metali i stopów. Badanie korozji naprężeniowej.



Rysunek 3. Schematyczne przedstawienie rozciąganej próbki metodą odkształcenia z małą prędkością SSRT [29]

Badanie metodą odkształcenia z małą prędkością SSRT (Slow Strain Rate Test) jest najczęściej stosowane, aby określić skłonność materiału do korozji naprężeniowej i niszczenia wodorowego (rys. 3). Opisane jest ono w polskiej normie PN-EN ISO 7539-7. Do wykonania badań metodą SSRT niezbędne jest urządzenie umożliwiające dobranie prędkości odkształcenia. Polega ono na powolnym odkształcaniu, gdzie przedział prędkości odkształcenia wynosi  $10^{-3}$ ÷ $10^{-7}$  s<sup>-1</sup>. Rozmiary i kształty próbek stosowanych do badania SSRT mogą być różne, np. płaska bądź cylindryczna. Długość pomiarowa powinna być większa niż 10mm, natomiast wymiar poprzeczny większy niż 3mm. Średnie odchylenie profilu chropowatości bazy pomiarowej powinno być mniejsze bądź równe 1µm [16]. Badanie metodą odkształcenia z małą prędkością umożliwia otrzymanie informacji takich jak [8, 16]:

- czas zerwania próbki,
- zmiana przekroju poprzecznego próbki,
- wytrzymałość na rozciąganie,
- wykres naprężenie - odkształcenie,
- wydłużenie próbki przy zerwaniu.

Do popularnych metod należy również próba przy stałym odkształceniu, obejmująca próby zginania. Podczas przeprowadzania tych prób odtwarzane są naprężenia technologiczne powodujące uszkodzenia eksploatacyjne. Wykorzystywane próbki mają przekrój prostokątny, używane są również pręty i druty o stałym przekroju poprzecznym. Zaletą tej metody jest łatwość stosowania oraz niski koszt oprzyrządowania oraz przygotowania próbek. Do wad tej metody należy słaba odtwarzalność poziomego naprężeń w próbce. Próbki napręża się za pomocą maszyny wytrzymałościowej lub podobnego urządzenia. W metodzie tej istnieją trzy podstawowe sposoby obciążania próbek zginanych: obciążenie dwupunktowe, trójpunktowe i czteropunktowe [9].

Wykonywane są także badania pod stałym obciążeniem lub stałym odkształceniem próbek z przedpęknięciem. Polegają one na wystawieniu próbek na działanie agresywnego środowiska. Na dzień karbu eksponowane próbki posiadają pęknięcie zmęczeniowe. Badania pod stałym obciążeniem lub stałym odkształceniem próbek z przedpęknięciem pozwalają na ilościową ocenę warunków wywołujących wzrost pęknięcia korozyjnego pod kątem progowego współczynnika intensywności naprężeń  $K_{ISCC}$  oraz kinetyki wzrostu pęknięcia [9].

#### **4. Niszczenie wodorowe**

Niszczenie wodorowe odbywa się, wówczas gdy wodór zaczyna przenikać do metalu, którego uszkodzeniu uległa warstwa pasywna. Znikome ilości wodoru dostają się do metalu, co wystarczy aby proces niszczenia wodorowego został zainicjowany. W ostatnich latach zostało zaproponowanych wiele

mechanizmów niszczenia wodorowego, z czego kruchość wodorowa została potwierdzona dowodami doświadczalnymi takimi jak [1, 19]:

- wodór towarzyszy inicjacji i rozprzestrzenianiu się pęknięć,
- zanurzenie próbki ze wstępnym pęknięciem powoduje pęknięcie podobne do pęknięcia występujące w wyniku korozji naprężeniowej, przed działaniem naprężenia,
- wpływ wstępnego zanurzenia w roztworze jest odwracany poprzez wyżarzanie lub ekspozycję w temperaturze pokojowej,
- porównanie wyników cech charakterystycznych pęknięć wytworzonych w roztworze wodnym i w obecności wodoru,
- adsorbowany wodór obecny jest tylko w wierzchołku pęknięcia, a korozja naprężeniowa zachodzi przy stałej prędkości pęknięć.
- Istotny udział w naprężeniowym pękaniu korozyjnym wspomagającym propagację pęknięć śródkrystalicznych ma wodór [3, 10, 13÷15, 25].

#### 4.1. Mechanizmy niszczenia wodorowego

Do modeli niszczenia wodorowego stopów magnezu zalicza się [3, 21÷26]:

- *dekohezja sieci wspomagana wodorem (HEDE)* sprawia, że wiązania między atomami metalu sąsiadującymi ze sobą ulegają osłabieniu. Model HEDE zaproponowano jako dominujący mechanizm dla stopów o wysokiej wytrzymałości, które nie tworzą wodorków. Wiąże się to ze zmniejszeniem gęstości ładunku elektronów między atomami metalu w regionie przed wierzchołkiem pęknięcia, gdzie wodór gromadzi się przez wspomaganie dyfuzją naprężeniową. To powoduje osłabienie wiązań pomiędzy sąsiednimi atomami metalu i ostatecznie ich separacji.
- *zlokalizowana plastyczność wspomagana wodorem (HELP)*

Spadek odporności na ruch dyslokacji związany jest ze zlokalizowaną plastycznością wspomaganą wodorem. Dodatkowo przypisuje się jej wzrost prędkości dyslokacji. Wiąże się to ze wzajemnym oddziaływaniem pomiędzy atmosferą wodoru w mobilnych dyslokacjach z pól naprężeń i atmosferą wodoru z cechami mikrostruktury. HELP jest związany z emisją dyslokacji z plastycznej strefy przed wierzchołkiem pęknięcia prowadzącego do powierzchni ciągłego przelomu.

- generowanie dyslokacji w wyniku adsorpcji wodoru na powierzchni wierzchołka pęknięcia (*AIDE*)

Modelowi AIDE przypisuje się emisję dyslokacji ze strefy plastycznej przed wierzchołkiem pęknięcia. Emisja dyslokacji ze względu na osłabienie wiązań metalicznych absorbowanymi atomami wodoru, przypisana jest do generowania dyslokacji, w wyniku adsorpcji wodoru na powierzchni wierzchołka pęknięcia. Dyslokacje emitowane są od wierzchołka pęknięcia, z tego powodu wzrost pęknięć następuje przez zmianę poślizgu na konkretnych płaszczyznach. Tworzenie kruchych faz wodorkowych w wierzchołku pęknięcia lub



opóźnionych pęknięć wodorkowych polega na powstawaniu kruchych wodorków wywołanych naprężeniem.

- tworzenie kruchych faz wodorkowych w wierzchołku pęknięcia pod wpływem naprężeń ściskających lub opóźnionych pęknięć wodorkowych (DHC)

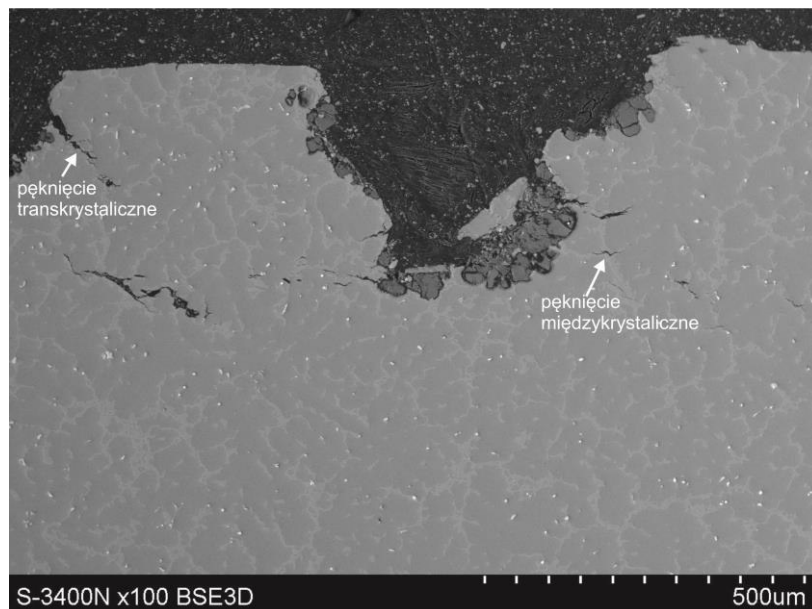
Mechanizm DHC polega na powstawaniu kruchych faz wodorkowych wywołanych naprężeniami. Mechanizm DHC jest wynikiem powtarzanym w etapach:

- Etap I - dyfuzja wodoru w kierunku wierzchołka pęknięcia napędzana przez naprężenie i gradienty stężenia wodoru,
- Etap II - wytrącanie wodorków, gdy rozpuszczalność wodoru jest przekroczona,
- Etap III - rozprzestrzenianie się pęknięć poprzez fazę wodorkową, gdy osiągnięty zostanie krytyczny rozmiar  $\sim 0,8\mu\text{m}$ .

Mechanizmy HEDE, HELP i AIDE mogą występować równocześnie. Wywołuje to powstanie wyjątkowej morfologii powierzchni przełomu. Połączenie mechanizmów HELP i HEDE przebiega tylko w zależności od zakresu prędkości naprężeniowego pęknięcia korozyjnego. W mechanizmach HELP i AIDE zaangażowane są mikro ubytki, dlatego mechanizmy te mogą być podobne [3, 21 ÷ 26].

#### **4.2. Niszczenie wodorowe stopów Mg-Al-Zn**

Transkrystaliczne naprężeniowe pęknięcie korozyjne (TGSCC) stopów magnezu jest powiązane z warunkami powodującymi rozkład elektrochemiczny lub mechaniczne rozerwanie pasywnej warstwy ochronnej na powierzchni, które pozwalają wprowadzić wodór do metalowego podłoża. Ponadto, jest prawdopodobne, że mechanizm propagacji pęknięć w stanie równowagi TGSCC dotyczy naprężeń skierowanych przez dyfuzję wodoru na wierzchołku pęknięcia. Najczęściej proponowany jest mechanizm DHC, który obejmuje powtarzające się etapy naprężenia wspomagającego dyfuzję wodoru w wierzchołku pęknięcia, co prowadzi do tworzenia się wodorków oraz pęknięć. Sugerowany jest również mechanizm HELP, zwłaszcza w przypadku większych prędkości pęknięć, gdzie atomy wodoru wynikają na końcu pęknięcia. Oba mechanizmy występują w stopach Mg-Al-Zn. Różnica między DHC i HELP może zostać określona przez skłonność do dyfuzji wodoru substancji rozpuszczonej na wierzchołku pęknięcia, co jest uzależnione od metalowego podłoża oraz rozkładu naprężeń. Wodór atomowy może wnikać do materiału w wyniku mechanicznego lub chemicznego rozerwania pasywnej warstwy ochronnej [3].



Rysunek 4. Zdjęcie mikrostruktury stopu magnezu MgAl9Zn1 po 1 dniu ekspozycji w roztworze korozyjnym (0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2g/100ml Mg(OH)<sub>2</sub>) z zaznaczonym pęknięciem transkrytalicznym i międzykrytalicznym [30]

Winzer [12, 15] na podstawie faktograficznych dowodów stwierdził, że pękanie faz  $\beta$  (Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) w stopach Mg-Al zachodzi przez mechanizm HEDE (rys. 5). Pękanie tych faz było zaangażowane w inicjację i propagację naprężeniowego pęknięcia korozyjnego. Stop AZ91, który zawiera znaczne ilości fazy  $\beta$ , jest bardziej skłonny do SCC w wodzie destylowanej niż stop AZ31, który ma mniejszą ilość fazy  $\beta$ . Niemniej jednak należy stwierdzić, że autor przy porównaniu odlewów AZ91 oraz AZ31 na podstawie obserwacji mikro wgłębień zaproponował mechanizmy HELP lub AIDE [17, 22, 23].

Mechanizm inicjacji pęknięć w stopach AZ91 z udziałem pęknięć fazy  $\beta$  blisko powierzchni, z wnikaniem wodoru, ułatwiony jest poprzez mechaniczne pęknięcie pasywnej warstwy ochronnej na powierzchni. Zaproponowano, że mechanizm propagacji naprężeniowego pęknięcia korozyjnego w stopach AZ91 obejmuje [3]:

- wychwytywanie cząsteczek wodoru przez fazę  $\beta$  na wierzchołku pęknięcia,
- pęknięcie fazy  $\beta$  po osiągnięciu pewnego krytycznego stężenia wodoru,
- uwalnianie wodoru spulapkowanego w fazie  $\beta$  ze względu na zmniejszenie naprężeń wewnętrznych.

Mechanizm propagacji pęknięć z umiarkowaną szybkością odkształcania w stopach AZ91 jest podobny do mechanizmu w stopach AZ31, gdzie polega

on na rozwoju zarodków pęknięć wewnątrz fazy  $\beta$  na wierzchołka pęknięcia. Jest to mechanizm HEDE polegający na [3]:

- zarodkowaniu i wzroście cząstek  $MgH_2$ ,
- nagłym pękaniu cząstek  $MgH_2$  przy naprężeniach krytycznych,
- rozkładzie cząstek  $MgH_2$  po pęknięciu.



Rysunek 5. Pęknięcia międzykrystaliczne w fazach  $\beta$  ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) i fazach  $Al_8Mn_5$  [opracowanie własne]

## 5. Podsumowanie

Korozja naprężeniowa SCC, jest jedną z przyczyn awarii elementów technicznych i konstrukcyjnych wykonanych z metali. Istnieją różne modele powodujące kruchością wodorową, które opisują degradację materiału i jego wpływ na integralność strukturalną materiału. Są to zjawiska bardzo niebezpieczne, ponieważ działają w sposób utajony. Do zbadania wpływu korozji naprężeniowej na materiały należą próby przy stałym obciążeniu, stałym odkształceniu, stałym odkształceniu lub obciążeniu próbek z przedpęknięciem, z odtwarzaniem zmiany roboczych parametrów, w których pracują określone elementy konstrukcyjne lub jednostki przemysłowe oraz próby odkształcania z małą prędkością.

## Literatura

1. Guo K. W.: *A Review of Magnesium/Magnesium Alloys Corrosion and its Protection*. Recent Patents on Corrosion Science, 2/2010, 13 – 21.
2. Dobrzański L. A.: *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego*. Wydawnictwo Naukowe – Techniczne.
3. Ghali E.: *Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys Understanding, Performance, and Testing*. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

4. Zieliński A.: *Niszczenie wodorowe metali nieżelaznych i ich stopów*, Gdańskie Towarzystwo Naukowe, Gdańsk 1999.
5. ISO 7539-6, International Organization for Standardization. Corrosion of Metals and Alloys Stress Corrosion Testing. Part 6 Preparation and use of precracked specimens for tests under constant load or constant displacement. Genewa, 2011.
6. ISO 7539-7, International Organization for Standardization. Corrosion of Metals and Alloys Stress Corrosion Testing. Part 7: Slow Strain Rate Stress Corrosion Tests. Genewa, 2005.
7. ASTM Standard E1681-95. Test Method for Determining a Threshold Stress Intensity Factor for Environment-Assisted Cracking of Metallic Materials Under Constant Load .
8. PN-EN ISO 7539-7, Korozja metali i stopów. Badanie korozji naprężeniowej. Część 7: Badanie metodą odkształcania z małą prędkością, 2006.
9. PN-EN ISO 7539-6, Korozja metali i stopów. Badanie korozji naprężeniowej. Część 6: Przygotowanie i stosowanie próbek z przedpęknięciem do badań pod stałym obciążeniem lub stałym odkształceniem, 2012.
10. Sozańska L., Ćwiek J.: *Korozja naprężeniowa w stopach Mg i Ti w środowiskach nawodorowujących*; Prace Szkoły Inżynierii Materiałowej XLI; Krynica, 2013.
11. Praca zbiorowa, *Niektóre aktualne problemy chemicznego i mechano-chemicznego niszczenia metali*. Wydawnictwo PAN, 1975.
12. Winzer N., Atrens A., Dietzel W., Raja V., Song G., Kainer K.: *Characterisation of stress corrosion cracking of Mg-Al alloys*, Material Science and Engineering A 488, 2008.
13. Raja V.S., Shoji T.: *Stress corrosion cracking. Theory and practice*. Woodhead Publishing Limited, 2011.
14. Goltsov V.A.: *Hydrogen treatment (processing) of materials: current status and prospects*, Journal of Alloys and Compounds, 293-295, 1999, 844-857.
15. Winzer N., Atrens A., Dietzel W., Raja V.S., Song G., Kainer K.U.: *Characterisation of stress corrosion cracking (SCC) of Mg-Al alloys*. Materials Science and Engineering A, 488 (2008), 339-351.
16. Mościcki A., Chmiela B.: *Możliwości badań korozji naprężeniowej w stopach magnezu*. Prace Szkoły Inżynierii Materiałowej XLI, Krynica, 2013.
17. Kappes M., Iannuzzi M., Carranza R. M.: *Hydrogen Embrittlement of Magnesium and Magnesium Alloys: A Review*; Journal of The Electrochemical Society, 4 (2001), C168-C178.
18. Tkachov V.: *Hydrogen in metals, problems of hydrogen degradation on metals*. Mat. Sci., 36 (2000).
19. Zieliński A.: *Niszczenie wodorowe metali nieżelaznych i ich stopów*. Gdańskie Towarzystwo Naukowe, Gdańsk, 1999 .
20. Oczos K. E., Kawalec A.: *Kształtowanie metali lekkich*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012.
21. Wang Y.Z.: in Uhlig's *Corrosion Handbook*, Hoboken, NJ, 2000, 221–232.
22. Glaeser W., Wright I. G., in ASM Handbook, *Corrosion*, Materials Park, OH, 13A (2003), 322–330.
23. Sastri V. S., Ghali E., Elboudjaini M.: *Corrosion Prevention and Protection—Practical Solutions*; Wiley, Chichester, UK, 2007, 109–176.

24. Shipilov S. A.: Fatigue Fracture Engineering Material Structure, 25 (2002), 243–259.
25. Pietrov L., Janka R.M.: *Koncepcja mechaniczno-chemicznego rozwoju szczelin w metalach i stopach*. Inżynieria materiałowa, vol. 30, 4 (2009), 249 – 255.
26. Horestemeyer M. F., Yang N., Gall K.: Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures. 25 (2002), 1045.
27. Pietrov L., Janka R.M.: *Analiza podstaw koncepcji mechaniczno- korozyjnego niszczenia metali i stopów*. Zagadnienia Eksploatacji Maszyn, vol. 40, 4 (2005), 19 – 33.
28. <http://www.nierdzewka.com/>
29. Van der Merwe J. W.: *Environmental and material influences on the stress-corrosion cracking of steel in H<sub>2</sub>O-CO-CO<sub>2</sub> solutions*. International Journal of Corrosion, 2012, 1-13.
30. Sozańska L. , Ćwiek J.: *Naprężeniowe pękanie korozyjne wspomagane wodorem odlewniczego stopu magnezu MgAl9Zn1 (AZ91)*. Prace XLII Szkoły Inżynierii Materiałowej. Monografia pod red. prof. Jerzego Pacyny Wydaw. Naukowe Akapit, 2014, 216-221.

## **Niszczenie wodorowe stopów magnezu**

### **Streszczenie**

Dla zmniejszenia masy konstrukcji najczęściej w technice wykorzystuje się stale o wysokiej wytrzymałości. W przemyśle samochodowym i lotniczym obserwuje się tendencję do stosowania, poza stalami o wysokiej wytrzymałości, także stopów metali lekkich, w tym szczególnie magnezu. Stopy magnezu są bardzo podatne na korozję ogólną i wżerową, oraz na korozję naprężeniową i niszczenie wodorowe, co ogranicza ich zakres stosowania oraz wymaga dodatkowych zabiegów w celu ochrony przed skutkami korozji.

W artykule omówiono modele i mechanizmy niszczenia wodorowego występujące w stopach magnezu. Wodór nie bierze bezpośrednio udziału w procesie niszczenia stopów magnezu, ale ma znaczący udział w naprężeniowym pękaniu korozyjnym wspomagając propagację pęknięć śródkrystalicznych. Źródłem wodoru jest zwykle reakcja magnezu z wodą, w wyniku której powstaje wodorotlenek magnezu i wodór. Dla stopów magnezu może występować więcej modeli niszczenia wodorowego niż dla stali i są to następujące modele:

- zlokalizowanej plastyczności wspomaganą wodorem (HELP - hydrogen-enhanced localized plasticity),
- dekohezji sieci wspomaganą wodorem (HEDE - hydrogen-enhanced decohesion),
- generowania dyslokacji w wyniku adsorpcji wodoru na powierzchni wierzchołka pęknięcia (AIDE - adsorption-induced dislocation emission),
- tworzenia kruchych faz wodorowych w wierzchołku pęknięcia pod wpływem naprężeń ściskających lub opóźnionych pęknięć wodorowych (DHC - delayed hydride cracking).

Słowa kluczowe: stopy magnezu, niszczenie wodorowe, naprężeniowe pęknięcie korozyjne

## **Hydrogen-assisted degradation of magnesium alloys**

### **Abstract**

To reduce the weight of the structure in the art usually uses high-strength steel. In the automotive and aerospace industries there is a tendency to use, in addition to high strength steels, light alloys, particularly magnesium. Magnesium alloys are susceptible to pitting and general corrosion, stress corrosion cracking and hydrogen degradation, which restricts their scope of application and require additional treatment to protect against corrosion.

This paper discusses the models and mechanisms of hydrogen degradation occurring in magnesium alloys. Hydrogen is not directly involved in the destruction of magnesium alloys, but plays a significant role in stress corrosion cracking helping transcrystalline crack propagation. The hydrogen source is usually a reaction of magnesium with water, which results in magnesium hydroxide and hydrogen. For magnesium alloys may be more models than for hydrogen degradation of steel and include the following models:

- hydrogen-enhanced localized plasticity (HELP),
- hydrogen-enhanced decohesion (HEDE),
- adsorption-induced dislocation emission (AIDE),
- delayed hydride cracking (DHC).

Keywords: magnesium alloys, destruction of hydrogen, stress corrosion cracking

Tomasz Tański<sup>1</sup>, Łukasz Krzemiński<sup>2</sup>, Przemysław Snopiński<sup>3</sup>,  
Wiktor Matysiak<sup>4</sup>

## **Własności i struktura biomorficznych materiałów kompozytowych Al/C i Al/TiO/C z zastosowaniem metody ALD**

### **1. Wstęp**

Materiały kompozytowe są jedną z najważniejszych grup spośród intensywnie rozwijanych oraz badanych materiałów inżynierskich. Zastosowanie materiałów naturalnych, w tym materiałów organicznych pochodzenia zwierzęcego bądź roślinnego pozwala na wytworzenie biomorficznych materiałów kompozytowych o unikalnych właściwościach strukturalnych i mechanicznych, charakterystycznych dla odwzorowanego materiału. Kombinacja dwóch lub więcej materiałów stanowi materiał kompozytowy, w którym udział składnika naturalnego stanowi o biomorficzności całego kompozytu. Grupą materiałów o znacznym zainteresowaniu są lekkie materiały kompozytowe na osnowie metali lekkich w tym Al oraz Mg. Właściami decydującymi o zainteresowaniu tych metali i ich stopów jest niska gęstość, która w połączeniu ze względnie twardą i odporną na ścieranie osnową pozwoli na wytworzenie lekkiego i odpornego na ścieranie materiału kompozytowego [1].

Często stosowanym materiałem na osnowę kompozytu są stopy aluminium w tym eutektyczny stop AlSi12 wykazujący pożądane właściwości odlewnicze – wysoką rzadkoplątność w stanie ciekłym oraz niewielki skurcz odlewniczy [2, 3]. Połączenie lekkiego stopu aluminium z węglową fazą stanowi przedmiot zainteresowań dziedziny materiałów kompozytowych, której jednym z celów jest uzyskanie lekkich i wytrzymałych materiałów inżynierskich.

Badanym zagadnieniem jest wpływ węglowej fazy wzmacniającej na przebieg wytwarzania kompozytu w procesie infiltracji ciśnieniowej z udziałem ciekłej fazy metalicznej w wysokiej temperaturze. Istotną sprawą jest charakter połączenia pomiędzy osnową a fazą zbrojenia. Przedmiotem badań w obszarze połączenia osnowy metalicznej ze zbrojeniem węglowym są reakcje zachodzące

---

<sup>1</sup> Tomasz.Tanski@polsl.pl, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska,

<sup>2</sup> Lukasz.Krzeminski@polsl.pl, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska,

<sup>3</sup>Przemyslaw.Snopinski@polsl.pl, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska,

<sup>4</sup>Wiktor.Matysiak@polsl.pl, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska.

na granicy międzyfazowej, w tym powstawanie nowych faz w skutek reakcji pomiędzy ciekłym metalem z węglem zbrojenia w stanie stałym o określonych własnościach powierzchniowych.

Podczas wytwarzania materiałów kompozytowych Al/C z wykorzystaniem ciśnieniowej infiltracji ciekłym stopem Al istotną kwestią jest zwilżalność powierzchni węglowej przez ciekły stop. W przypadku małej zwilżalności infiltracja jest utrudniona, co skutkować może niepełnym wypełnieniem infiltrowanej preformy i powstaniem pustek. Brak wystarczającego połączenia fazy metalowej osnowy z węglowym zbrojeniem może przyczynić się do obniżenia własności mechanicznych [3, 4]. Jak podaje Landry i pozostali [7], zwilżalność powierzchni węglowej względem ciekłego metalu w początkowym okresie czasu jest niewielka. Stwierdzono ponadto, że zwilżalność powierzchni ściśle zależy od porowatości podłoża, temperatury i czasu kontaktu, gdzie w przypadku zwilżania węgla pirolitycznego w temperaturze 1100K w czasie kilku minut kąt zwilżenia ciekłym aluminium wynosi znacznie powyżej 100° [5, 7]. Stwierdzono ponadto, że wzrost chropowatości powoduje spadek zwilżalności, która może być poprawiona poprzez otworzenie grup tlenowych na powierzchni w procesie funkcjonalizacji węgla [12].

Rozwiązaniem poprawiającym warunku infiltracji jest modyfikacja węglowej powierzchni preformy infiltrowanej w sposób chemiczny bądź fizyczny [4, 5]. Zmiana własności powierzchniowych preformy może spowodować obniżenie lub podwyższenie zwilżalności względem ciekłego stopu Al, co może się przyczynić do zajścia reakcji (1) i powstawania faz węglkowych na granicy międzyfazowej w skutek reakcji [6]:



Jak wykazały badania przeprowadzone przez Pippel'a oraz innych [5], w wyniku kontaktu ciekłego stopu z fazą węglową dochodzi do reakcji tworzenia się węgliku aluminium  $Al_4C_3$ , który powstaje przez heterogeniczne zarodkowanie na powierzchni węgla w miejscach występowania nierówności powierzchni. Powstawanie węgliku aluminium zachodzi w wysokiej temperaturze podczas kontaktu ciekłego aluminium z fazą węglową. Wzrost fazy  $Al_4C_3$  powiązane jest z degradacją węglowego zbrojenia wskutek udziału węgla w reakcji powstawania węglków. Celem ograniczenia bądź zintensyfikowania przebiegu reakcji syntezy fazy węglkowej jest modyfikacja powierzchni węglowej poprzez oddziaływanie czynnikami chemicznymi, głównie kwasami bądź wprowadzanie nowych faz tworzących powłoki na powierzchni wewnętrznej porowatej węglowej preformy stanowiąc barierę reakcyjną.

Cechą kompozytowego materiału biomorficznego jest udział jednego, bądź kilku składników o strukturze pochodzenia naturalnego. Jako wzmocnienie kompozytu na osnowie stopu metali lekkich w tym AlSi12, można wykorzystać



strukturę drewna w postaci porowatej preformy węglowej. Drewno wykazuje korzystne własności w tym niską gęstość oraz wysoką porowatość. Charakterystyczne własności materiału drewnianego w tym anizotropowe własności wytrzymałościowe oraz kapilarna budowa struktury porowatej stanowiącej kierunkowy układ przewodów kapilarnych umożliwia przewodzenie cieczy w wyniku zjawiska włoskowatości [8].

Drewno, szczególnie iglaste, jest materiałem zbudowanym z równolegle ułożonych podłużnych komórek, zwane tracheidami o przekroju zbliżonym do kwadratowego. Podłużne komórki połączone są wzajemnie otworami (jamkami lejkowatymi), stanowiąc układ połączonych porów zdolnych do transportu cieczy wzdłuż materiału. Połączenie przewodów kapilarnych stanowi o porowatości otwartej całej struktury. Układ porów wykazuje budowę warstwową odpowiednią dla przyrostów rocznych pnia drzewa o naprzemiennym ułożeniu warstw drewna późnego i wczesnego. Drewno wczesne charakteryzuje się większą średnicą porów w zakresie 20-40  $\mu\text{m}$  i grubości ścianek 2-3  $\mu\text{m}$ , gdzie dla drewna późnego wartości wynoszą odpowiednio 5-10  $\mu\text{m}$  i 3-5  $\mu\text{m}$ . Skład chemiczny drewna to 50% C, 43% O, 6% H, 0,2% N oraz reszta. Strukturalnie drewno składa się głównie z celulozy, hemicelulozy oraz ligniny [9, 10]. W wyniku wygrzewania drewna w wysokiej temperaturze bez udziału tlenu następuje piroliza, czego produktem jest karbonizat, składający się wyłącznie z węgla. Struktura węgla wykazuje pewien niewielki stopień uporządkowania struktury krystalicznej, zależny od temperatury karbonizacji i wzrasta wraz z wzrostem czasu oraz temperatury pirolizy [11].

## **2. Cel pracy**

Celem pracy jest wytworzenie w wyniku ciśnieniowej infiltracji porowatych karbonizatów ciekłym stopem AlSi12 biomorficznych materiałów kompozytowych wzmocnionych węglową preformą.

Jako węglowe preformy zastosowano karbonizaty niemodyfikowane oraz karbonizaty modyfikowane powierzchniowo z zastosowaniem metod atomowego osadzania warstw atomowych (ALD – Atomic Layer Deposition). Celem pracy jest:

- określenie zachowania struktury pierwotnej drewna w wyniku pirolizy drewnianej kształtki, w tym porowatości, podziału komórkowego oraz względnej grubości ścianek;
- zbadanie własności mechanicznych oraz strukturalnych powstałych biomorficznych materiałów kompozytowych;
- identyfikacja powstałych faz w wyniku reakcji ciekłego stopu z węglową powierzchnią wewnętrzną infiltrowanej preformy;
- określenie wpływu powłoki ALD na produkt reakcji osnowy ze zbrojeniem w wysokiej temperaturze procesu infiltracji;

- porównanie własności mechanicznych biomorficznych materiałów kompozytowych Al/C z zastosowaniem preform niemodyfikowanych oraz materiału Al/TiO/C z preformą pokrywaną powłoką tlenku tytanu (ALD).

### **3. Materiały i metody**

Jako materiał fazy wzmacniającej materiał kompozytowy wykorzystano karbonizat drewna iglastego. Z warstwy bielastej pnia drewna sosnowego o znacznej średnicy okręgów przyrostów rocznych wycięto kształtki o średnicy 25 mm i grubości 10 mm. Próbki wysuszono w temperaturze 120 °C a następnie poddano pirolizie w temperaturze 800 °C w atmosferze azotu. Próbki nagrzewano z szybkością 3 °/min i wygrzewano przez 1 h w temperaturze końcowej. Uzyskane karbonizaty oczyszczono z wolnych frakcji w płuczce ultradźwiękowej a następnie poddano funkcjonalizacji w stężonym kwasie azotowym w temperaturze 50°C w czasie 45min celem zmiany chemicznego charakteru powierzchni poprzez utworzenie grup hydroksylowych -OH oraz karboksylowych -COOH na powierzchni wewnętrznej karbonizatu. Po przeprowadzonym procesie funkcjonalizacji, próbki płukano kilkakrotnie w wodzie destylowanej celem usunięcia pozostałości kwasu. Określoną grupę karbonizatów poddano kolejno suszeniu oraz pokryto ją cienką warstwą tlenku tytanu w procesie ALD. Wykorzystując naprzemiennie prekursor tlenu oraz tytanu uzyskano warstwę TiO<sub>2</sub> o teoretycznej grubości 20 nm.

Karbonizaty funkcjonalizowane oraz karbonizaty poddane funkcjonalizacji oraz procesowi ALD infiltrowano ciekłym stopem aluminium AlSi12 pod ciśnieniem 30bar. Próbki po nagraniu do temperatury 800 °C zanurzono w ciekłym metalu o tej samej temperaturze i poddano działaniu ciśnienia gazu obojętnego. Po czasie 120 s infiltrowane próbki wyciągnięto i studzono w atmosferze powietrza, czego rezultatem było uzyskanie dwóch materiałów kompozytowych Al/TiO/C oraz Al/C.

Z uzyskanych próbek materiałów kompozytowych wykonano zglądy, które poddano badaniom metalograficznym na mikroskopie świetlnym Zeiss Observer wykorzystując obserwację w polu jasnym, ciemnym oraz kontraście Nomarskiego. Badania skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wykonano z wykorzystaniem mikroskopu Supra 35 firmy Zeiss. Próbki poddano rentgenowskiej analizie fazowej w celu identyfikacji faz materiałów kompozytowych na dyfraktometrze Panalytical X'Pert Pro w systemie Bragg-Brentano i zastosowanej anodzie kobaltowej z krokiem pomiaru 0,05°.

Badania twardości wykonano na mikrotwardościomierzu Vickersa z obciążeniem 1kg oraz czasem obciążenia 10s. Dla każdego materiału wykonano 10 pomiarów oraz uśredniono wyniki odpowiednio dla obszaru drewna późnego i wczesnego obu materiałów kompozytowych.

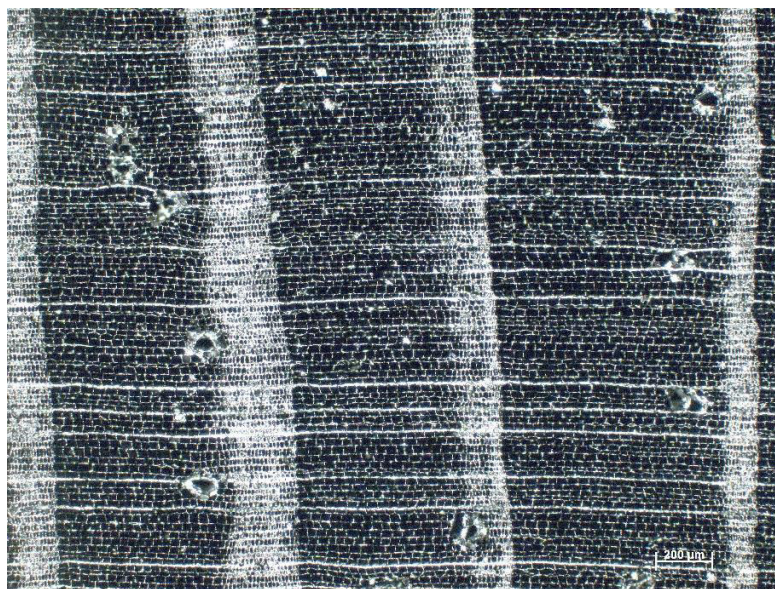
Badania odporności na ścieranie wykonano na trybometrze firmy CSM Instruments w trybie pin-on-disc w warunkach tarcia suchego dla średnicy toru

wytarcia 3,5 mm. Jako przeciwpróbkę wykorzystano kulkę ze stali łożyskowej o twardości 65 HRC i średnicy 6 mm, obciążając badany materiał siłą 2 N. Badanie wykonano dla toru wytarcia o długości 150 m. Po uzyskaniu wartości wytarcia wykonano analizę profilometryczną w celu określenia szerokości i głębokości profilu wytarcia. Badania trybologiczne wykonano dla materiałów kompozytowych Al/C, Al/TiO/C oraz porównawczo dla czystego stopu AlSi12.

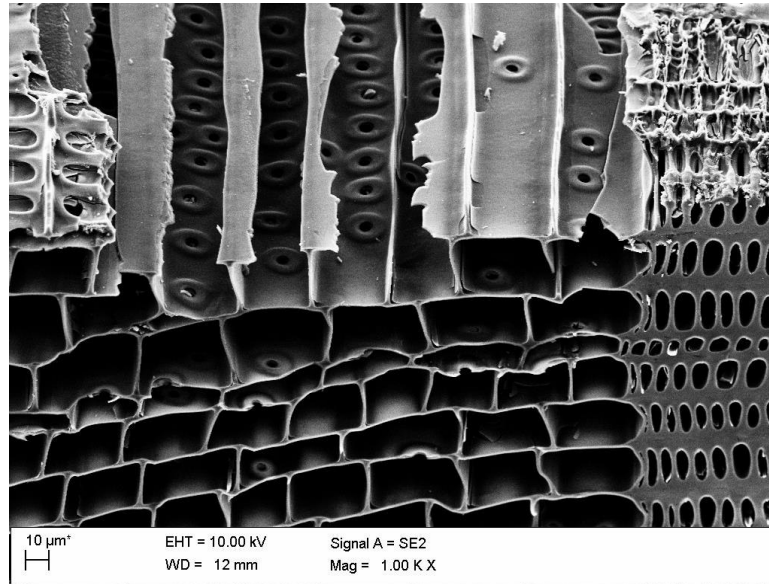
#### **4. Analiza wyników**

W wyniku przeprowadzenia procesu pirolizy sosnowych kształtek uzyskano porowate karbonizaty węglowe. Efektem działania wysokiej temperatury bez udziału tlenu była degradacja termiczna składników organicznych drewna, czego wynikiem było uzyskanie karbonizatów węglowych zachowujących pierwotną porowatą strukturę drewna. Wymiar geometryczny oraz masa kształtek uległy redukcji względem kształtek drewnianych o odpowiednio 52% i 77%.

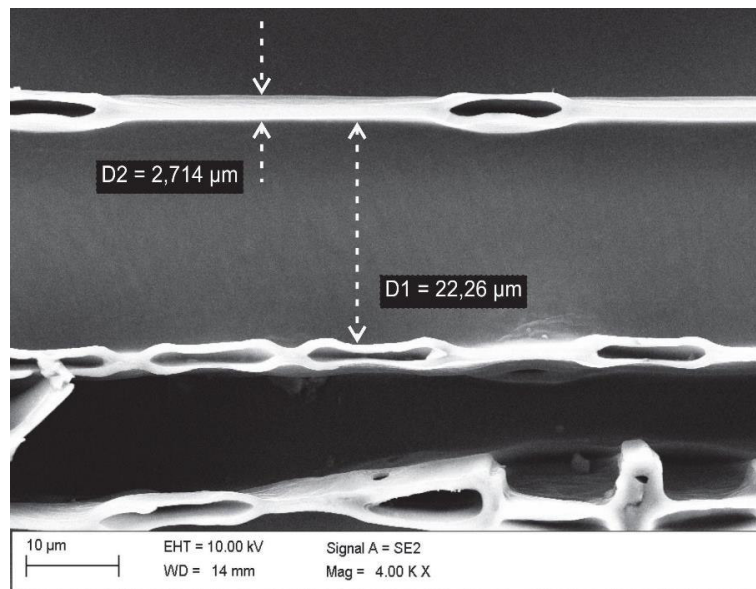
Po procesie pirolizy został zachowany układ warstw drewna wczesnego i późnego o szerokości ok. 300-600  $\mu\text{m}$  dla drewna wczesnego i ok. 100  $\mu\text{m}$  dla drewna późnego (Rys. 1). Widoczna jest komórkowa struktura drewna sosnowego z widocznymi porami o przekroju zbliżonym do prostokątnego, szerokości 20-50  $\mu\text{m}$  i grubości ścianek 2-3  $\mu\text{m}$  dla drewna wczesnego i około 5  $\mu\text{m}$  i grubości ścianek 2-10  $\mu\text{m}$  dla drewna późnego (Rys. 2, 3).



Rysunek 1. Karbonizat węglowy, widok w przekroju poprzecznym. Widoczne pionowe warstwy drewna wczesnego oraz późnego. Mikroskop świetlny, obraz w polu ciemnym, powiększenie 100x [opracowanie własne]



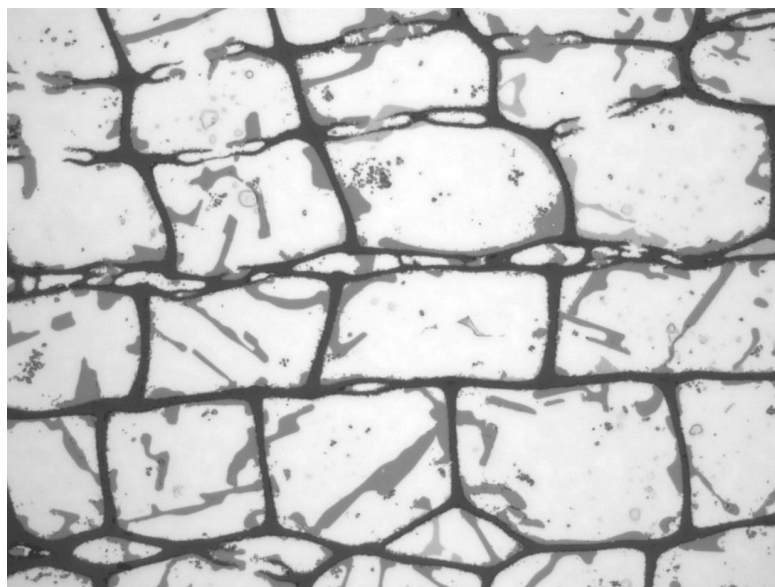
Rysunek 2. Widok poprzeczny karbonizatu, warstwa drewna wczesnego oraz późnego z widocznymi kanałami kapilarnymi i jamkami lejkowatymi. SEM (SE), powiększenie 1000x [opracowanie własne]



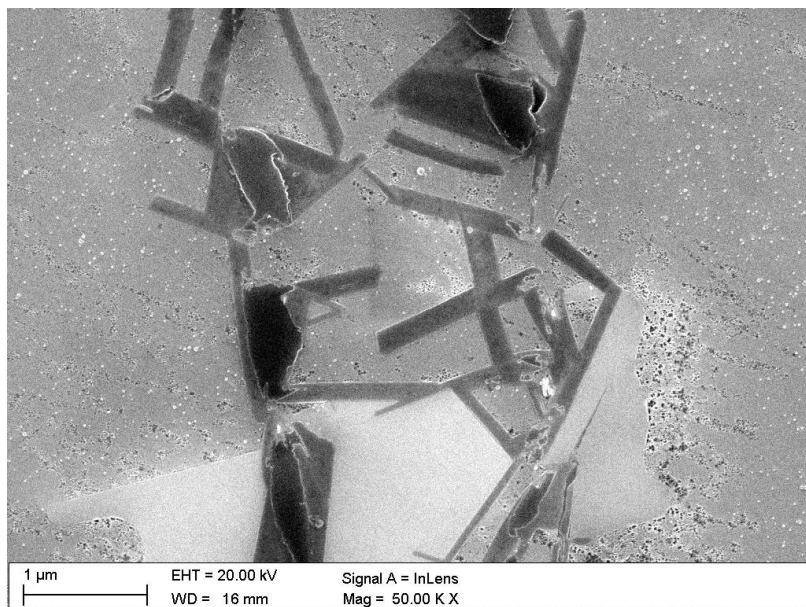
Rysunek 3. Widok wzdłużny przewodu kapilarnego karbonizatu warstwy drewna wczesnego z zaznaczonymi wymiarami. Widoczne przekroje jamek lejkowatych. SEM (SE), powiększenie 4000x [opracowanie własne]



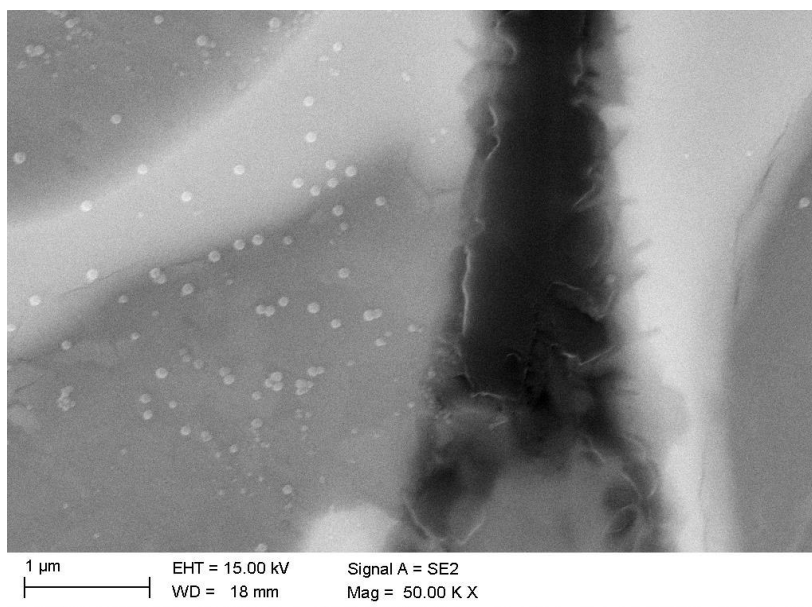
Rysunek 4. Widok poprzeczny materiału kompozytowego Al/C z widocznymi igłami fazy Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> na ściankach węglowej fazy wzmacniającej oraz składnikami stopu eutektycznego AlSi12. Mikroskop świetlny, pow. 1000x [opracowanie własne]



Rysunek 5. Widok poprzeczny materiału kompozytowego Al/TiO/C bez widocznych produktów reakcji z fazą węglową wraz składnikami stopu eutektycznego AlSi12. Mikroskop świetlny, pow. 1000x [opracowanie własne]



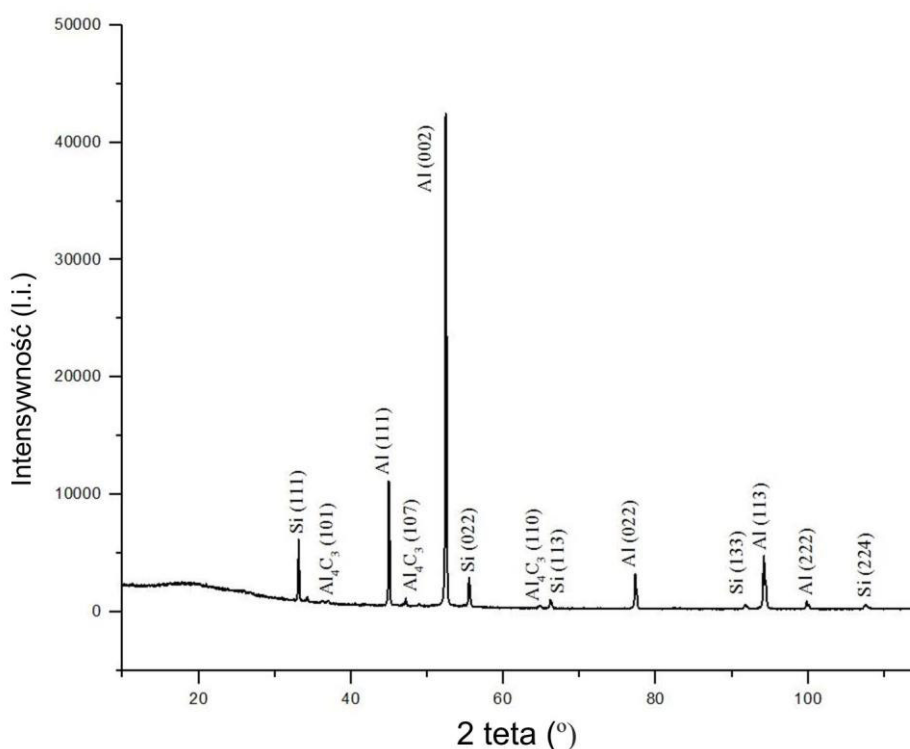
Rysunek 6. Produkt reakcji pomiędzy węglową preformą a osnową AlSi12 w próbce Al/C, widoczne igły Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> wraz z pozostałościami ścianki węglowej karbonizatu. SEM [opracowanie własne]



Rysunek 7. Ściana węglowa karbonizatu pokrytego powłoką TiO<sub>2</sub> w osnowie stopu AlSi12. SEM. [opracowanie własne]

W wyniku infiltracji węglowych preform pokrytych powłoką  $\text{TiO}_2$  oraz niepokrywanych uzyskano materiały kompozytowe Al/TiO/C oraz Al/C o osnowie stopu AlSi12.

Na zdjęciach metalograficznych widoczna jest komórkowa struktura karbonizatu wypełniona przez składniki eutektycznego stopu AlSi12. W wyniku zajścia reakcji pomiędzy ciekłą osnowa i fazą węglową w kompozycie Al/C doszło do powstania nowej fazy w postaci drobnych igieł wyrastających z ścian węglowych wzmocnienia o długości do 2  $\mu\text{m}$  (Rys. 4).



Rysunek 8. Dyfraktogram rentgenowskiej analizy fazowej próbki Al/C [opracowanie własne]

W przypadku zastosowania karbonizatu pokrytego powłoką  $\text{TiO}_2$  udział produktu reakcji między osnową a wzmocnieniem jest niewielki, widoczny na zdjęciach mikroskopii elektronowej w postaci igieł o długości do 200 nm (Rys. 7). Zdjęcia skaningowej mikroskopii elektronowej próbki Al/C wyraźnie pokazują morfologię fazy będącej produktem reakcji, wyrastającej na podłożu węglowym i wzrastającej w składniki osnowy AlSi12. Część ścian węglowych została całkowicie zdegradowana w skutek utworzenia kryształów nowej fazy (Rys. 6). W przypadku próbki Al/TiO/C ilość kryształów fazy węglkowej jest minimalna,

widoczna wyłącznie w pobliżu ściany węglowej (Rys. 7). Faza węglowa nie została zdegradowana, zachowując w całej objętości próbki strukturę komórkową.

Rentgenowska analiza fazowa próbki Al/C wykazała obecność składników stopu AlSi12 w tym fazy  $\alpha$ (Al) oraz krzemu pierwotnego  $\beta$ (Si) (Rys. 8). Poza składnikami osnowy nieznacznie widoczne są również piki od fazy  $Al_4C_3$  oraz szeroki pik od fazy węglowej. Obecność pików fazy  $Al_4C_3$  jest charakterystyczna dla obu próbek Al/C oraz Al/TiO/C, jakkolwiek ze względu na ich niewielką intensywność nie można na ich podstawie stwierdzić o udziale faz w poszczególnych materiałach.

W celu porównania własności mechanicznych zbadano twardość materiałów kompozytowych Al/C oraz Al/TiO/C oraz dodatkowo porównano wyniki względem materiału osnowy AlSi12. Wyniki twardości różnią się znacznie, w zależności od miejsca wykonywania pomiaru w strefie drewna wczesnego lub drewna późnego. Największą twardość wykazuje próbka Al/C gdzie twardość dla warstwy drewna wczesnego i późnego wynosi odpowiednio 122 HV i 210 HV. Materiał kompozytowy z zastosowaną powłoką ALD wykazuje mniejszą twardość i wynosi odpowiednio 85 HV i 135 HV. Twardość samego materiału osnowy – stopu aluminium AlSi12 wynosi 60 HV.

W wyniku uzyskanych parametrów profili wytarcia na drodze porównania stwierdzono odporność na ścieranie obu materiałów kompozytowych, oraz porównawczo materiału osnowy AlSi12. Materiałem wykazującym największą odporność na ścieranie w warunkach tarcia suchego jest kompozyt Al/C, dla którego głębokość rowka wytarcia nie przekroczyła  $10\ \mu\text{m}$  a szerokość wytarcia wynosi średnio  $0,58\ \text{mm}$ . W przypadku materiału Al/TiO/C głębokość wytarcia jest znacznie większa i wynosi  $28\ \mu\text{m}$  przy szerokości profilu wynoszącym  $0,85\ \text{mm}$ . Wartości parametrów profilu wytarcia dla próbki z zastosowaną powłoką ALD jest zbliżona do materiału osnowy, dla którego głębokość wytarcia wynosi  $24\ \mu\text{m}$  i szerokości  $0,79\ \text{mm}$ . Ponadto w obrębie krawędzi profilu wytarcia materiału osnowy występuje nagromadzenie materiału powstałe prawdopodobnie w skutek odkształcenia plastycznego.

## **5. Wnioski**

W wyniku przeprowadzenia procesu pirolizy uzyskano karbonizaty o zachowanej strukturze porowatej drewna sosnowego, wykazujące równoległy układ przewodów kapilarnych stanowiących pory preformy. Określona grupa karbonizatów dodatkowo poddana została procesowi osadzania warstw atomowych (ALD), w celu wytworzenia na węglowej powierzchni powłoki  $TiO_2$ . Infiltracja niemodyfikowanych i pokrytych powłoką tlenków porowatych węglowych preform ciekłym stopem aluminium w warunkach wysokiego ciśnienia umożliwiła pełną infiltrację pustych przestrzeni (porów) karbonizatu



przez ciekły stop AlSi12. W wyniku infiltracji uzyskano dwa biomorficzne materiały kompozytowe Al/C oraz Al/TiO/C o odmiennej morfologii wydzielen.

Na podstawie przeprowadzonych badań mikroskopowych można stwierdzić o zajściu reakcji pomiędzy węglem fazy wzmocnienia a ciekłym stopem AlSi12. Produktem reakcji są wydzielenia w postaci drobnych igieł pokrywających ściany węglowe (Rys. 4). W przypadku kompozytów z węglową preformą pokrytą powłoką TiO<sub>2</sub> udział produktu reakcji został znacznie ograniczony, co objawia się brakiem fazy w postaci igieł na zdjęciach mikroskopii świetlnej (Rys. 5). Na podstawie badań rentgenowskiej analizy fazowej nie stwierdzono całkowitego zaniku fazy Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> w materiale Al/TiO/C. Udział wydzielen fazy węglkowej jest znacznie mniej widoczny na zdjęciach mikroskopii świetlnej co potwierdzają badania mikroskopii skaningowej. Granica międzyfazowa pomiędzy wzmocnieniem a osnową w materiale Al/TiO/C nie wykazuje obecności kryształów Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> co jest widoczne w postaci gładkich ścian węglowych fazy wzmacniającej.

W wyniku stosowania wysokiego ciśnienia podczas infiltracji ciekłym metalem węglowej preformy, zjawisko niskiej zwilżalności zostało zmniejszone. Ponadto działanie utleniające stężonego kwasu azotowego spowodowało utworzenie nowych miejsc zarodkowania poprzez zdefektowanie struktury węglowej oraz utworzenie na jej powierzchni grup hydroksylowych -OH oraz karboksylowych -COOH. Wskutek działania kwasu azotowego powstawanie grup tlenowych powoduje zmniejszenie objętości porów oraz zmniejszenie powierzchni właściwej, przez co zwilżalność powierzchni węglowej przez ciekły stop aluminium prawdopodobnie wzrosła.

Proces funkcjonalizacji kwasem azotowym na powierzchnię węgla prawdopodobnie spowodowało ekspozycję płaszczyzn węglowych, których krawędzie pokryte grupami tlenowymi stają się miejscami zarodkowania faz węglkowych podczas kontaktu z ciekłym metalem. Zarodkowanie nowych faz ściśle związane jest z defektami na powierzchni węglowej oraz ekspozycji krawędzi płaszczyzn, co tłumaczone jest większą reaktywnością atomów węgla w ich obrębie [13].

Odpowiednia zwilżalność powoduje lepszy kontakt ciekłej fazy metalicznej względem węglowego podłoża fazy wzmacniającej co przyczynić się może do intensywnego przebiegu powstawania produktów reakcji pomiędzy fazami. W wyniku funkcjonalizacji i zdefektowania powierzchni węglowej, wystąpiła reakcja na granicy międzyfazowej Al-C co skutkowało zarodkowaniem licznych wydzielen w postaci kryształów Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.

W przypadku próbki z zastosowaną metodą ALD, udział wydzielen węglików aluminium jest znikomy. Podczas procesu osadzania warstw atomowych ALD, na powierzchni podłoża została utworzona cienka i gładka powłoka TiO<sub>2</sub> w skutek czego została zmniejszona liczba możliwych miejsc heterogenicznego zarodkowania faz węglkowych, poprzez niższy poziomu zdefektowania powierzchni [15]. Powłoka tlenkowa, stanowi ponadto barierę

między ciekłym metalem a powierzchnią węglową, co uniemożliwia zjawisko dyfuzji atomów węgla do osnowy aluminiowej.

W wyniku badania twardości stwierdzono, że największą twardość spośród badanych materiałów wykazuje Al/C. Przyczyną tego jest prawdopodobnie obecność twardych faz węglkowych. W przypadku próbki z zastosowaną powłoką ALD twardość jest niemal dwukrotnie mniejsza. Najmniejszą twardość wykazuje materiał osnowy, o twardości 60HV.

Najmniejsze zużycie trybologiczne w teście pin-on-disc wykazuje próbka Al/C, adekwatnie do badań twardości, co prawdopodobnie wynika z udziału fazy węglkowej. Zużycie materiału Al/TiO/C jest zbliżone do zużycia materiału osnowy. Wskutek braku wydzielenia twardej fazy w próbce Al/TiO/C, co ma miejsce w przypadku próbki Al/C, głębokość rowka wytarcia jest niemal trzykrotnie większa i porównywalna z wytarciem materiału osnowy. Przyczyną tego może być zużycie abrazyjne, powstałe w wyniku tarcia z udziałem fragmentów materiału badanego, głównie fazy wzmacniającej niezwiązanej wystarczająco z materiałem osnowy.

## Literatura

1. Surappa M.K. *Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities*, Sadhana, 28 (2008), s. 319-334.
2. Davis J.M. *Composite materials in engineering structures*, Nova Science Publishers, New York 2011.
3. Dobrzański L.A. *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa 2003.
4. Rajan T. P. D., Pillai R. M., Pai B. C. *Reinforcement coatings and interfaces in aluminum metal matrix composites*, Journal of Materials Science 33 (1998), s. 3491-3503.
5. Pippel E., Woltersdorf J., Doktor M., Blucher J., Degisher H.P. *Interlayer structure of carbon fiber reinforced aluminum wires*. Journal of materials science, 35 (2000) s. 2279-2289.
6. Etter T., Schulz P., Weber M., Metz J., Wimmeler M., Löffler J.F., Uggowitzer P.J. *Aluminum carbide formation in interpenetrating graphite/aluminum composites*, Materials Science and Engineering, A44, (2006), s. 1-6.
7. Landry K., Kalogeropoulou S., Eustathopoulos N. *Wettability of carbon by aluminum and aluminum alloys*, Materials Science and Engineering: A 254 (1998), s. 99-111.
8. Rambo C.R., Cao J., Rusina O., Sieber H. *Manufacturing of biomorphic (Si, Ti, Zr)-carbide ceramics by sol-gel processing*, Carbon 43 (2004), s. 1174-1183.
9. Ota T., Kinoshita N., Miyazaki H. *Porous Titania Ceramic Prepared by Mimicking Silicified Wood*, Journal Of The American Ceramic Society, 83 (2004), s. 1521-1523.
10. Greil P. *Biomorphous ceramics from lignocellulosics*, Journal of the European Ceramic Society, 21 (2001), s. 105-118.

11. Zhengang L., Fu-Shen Z., Jianzhi W. *Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment*, Fuel 89 (2010), s. 510-514.
12. Shima J-W, Parkb S-J, Ryu S-K. Effect of modification with HNO<sub>3</sub> and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers, *Carbon* 39, (2001), s. 1635–1642.
13. Yang M., Scott V.D. *Interface and fracture of carbon fibre reinforced Al-7wt% Si alloy*, Journal of materials science, 26 (1991), s. 1609-1617.
14. Park M.H., Jang Y.J., Sung-Suh H. M., Sung M.M. *Selective Atomic Layer Deposition of Titanium Oxide on Patterned Self-Assembled Monolayers Formed by Microcontact Printing*, Langmuir 20 (2004), s. 2257–2260.

## **Własności i struktura biomorficznych materiałów kompozytowych Al/C i Al/TiO/C z zastosowaniem metody ALD**

### **Streszczenie**

Dzięki zastosowaniu materiału naturalnego roślin możliwe jest wytworzenie biomorficznych materiałów kompozytowych. Karbonizaty o strukturze drewna sosnowego zostały wykorzystane jako wzmocnienie materiałów kompozytowych na osnowie stopu aluminium AlSi12. Sfunkcjonalizowane oraz pokryte powłoką TiO<sub>2</sub> karbonizaty zostały infiltrowane stopem aluminium oraz zbadane pod względem własności strukturalnych oraz mechanicznych. W wyniku infiltracji ciekłym stopem węglowych preform doszło do reakcji pomiędzy osnową i zbrojeniem, czego produktem są węgliki Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. W przypadku zastosowania powłoki ALD nie dochodzi do reakcji na granicy międzyfazowej pomiędzy osnową a zbrojeniem. Twardość próbki Al/C jest dwukrotnie wyższa od próbki Al/TiO/C. Odporność na zużycie trybologiczne próbki Al/C jest trzykrotnie wyższa od próbki bez udziału fazy węglkowej.

## **Properties and structure of biomorphic Al/C and Al/TiO/C composite materials with ALD method application.**

### **Abstract**

By using the of natural plant materials it is possible to produce biomorphic composite materials. The carbon char of pine wood structure were used as reinforcement of composite materials on the AlSi12 aluminum alloy matrix. Functionalized and coated carbon char with TiO<sub>2</sub> been infiltrated with aluminum alloy and examined in terms of structural and mechanical properties. As a result of infiltration the carbon preforms with a liquid alloy reaction occurred between the matrix and reinforcement occurred, in the form of needles of the Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> carbides. In the case of application of the ALD coating there is no reaction on the interfacial borders between matrix and reinforcement. The hardness of a Al/C sample is twice compared to the Al/TiO/C sample. Tribological wear resistance of the Al/C sample is three times higher than samples without the carbide phase.

Mateusz Wąsik<sup>1</sup>, Ryszard Skoberla<sup>2</sup>, Michał Szmajduch<sup>3</sup>

## **Optymalizacja postaci obręczy przedniego koła energooszczędnego samochodu z zastosowaniem algorytmu symulowanego wyżarzania**

### **1. Wprowadzenie**

Wykorzystywanie sprzężeń zwrotnych w procesie konstruowania jest jednym z głównych czynników wpływających na jakość i funkcjonalność nowo wprowadzanych produktów i rozwiązań. Szczególnie istotnego znaczenia proces ten nabiera w przypadku wytworów prototypowych, które z zasady są punktem wyjścia do analizy i optymalizacji w efekcie których powstaje produkt ostateczny. Obiektem zainteresowania autorów niniejszego artykułu jest energooszczędny pojazd, przeznaczony do startu w międzynarodowych zawodach Shell Eco-marathon. Jest to prototypowy samochód spełniający większość wymogów stawianych pojazdom będącym w normalnym codziennym użytkowaniu. Jako obiekt prototypowy wyposażony jest w wiele tymczasowych rozwiązań podlegających ciągłym modyfikacjom, a sam pojazd, jako układ wielu podzespołów, poddawany jest analizom i badaniom służącym zidentyfikowaniu obszarów krytycznych pod względem możliwości poprawy funkcjonalności a przede wszystkim efektywności energetycznej. Podstawowym źródłem informacji pozwalających na przeprowadzanie tych analiz są sprzężenia zwrotne w postaci danych uzyskiwanych w czasie testów i samych zawodów, jak również w postaci wyników przeprowadzanych symulacji. Poza tymi źródłami nieocenione są także wiedza i doświadczenie członków zespołu, które pozwalają zidentyfikować te obszary, które powinny być dokładniej zbadane pod kątem możliwości ich poprawy. Analizowany pojazd daje w tym wymiarze szerokie pole działania i jest doskonałym obiektem badań naukowych, które mogą się przełożyć na realne rozwiązania dążące do ciągłego udoskonalania powstałego pojazdu.

Udział w zawodach Shell Eco-marathon daje możliwość porównania wyżej wspomnianego samochodu z pojazdami innych drużyn. Rywalizacja utrzymuje się na bardzo wysokim poziomie, dzięki czemu istnieje ciągła potrzeba wprowadzania udoskonaleń i optymalizacji istniejących układów.

---

<sup>1</sup> Mateusz.Wasik@polsl.pl, Katedra Budowy Maszyn, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach

<sup>2</sup> Ryszard.Skoberla@polsl.pl, Instytut Podstaw Konstrukcji Maszyn, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach

<sup>3</sup> Michał.Szmajduch@polsl.pl, Instytut Podstaw Konstrukcji Maszyn, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach

## **2. Opis realizowanych badań**

### **2.1. Cel**

Pojazdy miejskie zarówno cywilne do użytku codziennego, jak i te przygotowane na potrzeby zawodów, podczas normalnego użytkowania wykonują wiele cykli rozpędzania się i zatrzymywania na krótkich trasach. W związku z powyższym zauważono konieczność optymalizacji i przeprojektowania poszczególnych podzespołów pojazdu.

Jednym z głównych układów pojazdu, który daje duże możliwości pod kątem optymalizacji, jest układ jezdny pojazdu [1, 2, 3]. Struktura układu jezdnego obejmuje najczęściej:

- osie kół jezdnych,
- mocowanie i łożyskowanie kół,
- koła jezdne.

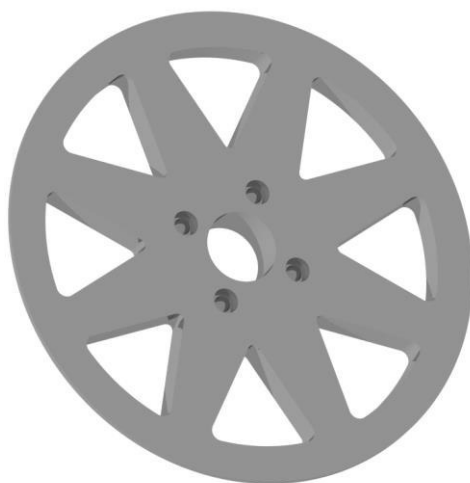
Na efektywność energetyczną pojazdu zasadniczy i w miarę łatwo identyfikowalny wpływ mają dwa z wymienionych elementów: łożyskowanie i koła jezdne [2, 3]. Jeżeli chodzi o łożyskowanie, to wydaje się, że optymalizacja sprowadza się do jednego kryterium, a mianowicie do wyboru łożysk o jak najmniejszych oporach ruchu. Można jeszcze wspomnieć o minimalizacji masy, ale w tym przypadku wydaje się to nieuzasadnione ze względu na pomijalne różnice w zbiorze możliwych do zastosowania w tym przypadku łożysk. Zupełnie inne możliwości otwierają się przed konstruktorem koła jezdnego dla projektowanego pojazdu. Dlatego też obiekt ten wzbudził zainteresowanie autorów niniejszego artykułu, którzy upatrują tutaj duży potencjał, który może zostać wykorzystany w celu polepszenia osiągnięć pojazdu. Koło w dwóch prototypowych, użytkowanych obecnie wersjach, przedstawione jest na Rys 1.



Rysunek 1. Koła użytkowane obecnie w pojeździe Bytel [4]

## 2.2. Badany obiekt

Budowa koła jezdnego pojazdu Bytel jest modułowa. Składa się z profilowanej obręczy, na którą zakładana jest dedykowana opona, generująca bardzo małe opory toczenia, oraz wymiennej tarczy wewnętrznej (Rys. 2), pasowanej w gnieździe obręczy i łączonej wkrętami na obwodzie. Projektanci przewidzieli to w taki sposób, aby możliwe było badanie różnych rozwiązań konstrukcyjnych bez konieczności demontażu opony. Takie rozwiązanie pozwala ograniczyć również koszty takich testów ze względu na potrzebę wykonania jedynie tarczy wewnętrznej. W związku z tym obiektem optymalizacji jest tarcza wewnętrzna jako wymienny element, którego postać geometryczna może być dowolnie (w granicach możliwości technologicznych) kształtowana.



Rysunek 2. Przedmiot optymalizacji - tarcza obręczy koła [4]

## 3. Metodyka prowadzonych badań

### 3.1. Definicja problemu badawczego

Każdy środek techniczny projektowany jest w odpowiedzi na zdefiniowaną i konkretną potrzebę. W ten sam sposób prowadzona jest optymalizacja, która powinna w efekcie określić parametry produktu, które przyjmą najlepsze wartości dla określonych wymagań. Bardzo często dobór kryteriów optymalizacji wiąże się z warunkami, w jakich dany obiekt funkcjonuje. Z taką właśnie sytuacją mamy do czynienia w przypadku optymalizacji kół jezdnych pojazdu *Bytel*. Projektowany jest on z przeznaczeniem do startu w wyścigach, a dążenie do uzyskania konstrukcji coraz doskonalszej wiąże się z dążeniem do

osiągnięcia jak najlepszego wyniku w zawodach. Z tego też względu kryteria, jakie muszą zostać przyjęte podczas procesu optymalizacji różnią się w pewnym stopniu od tych, które są przyjmowane przy projektowaniu zwykłych samochodów. W analizowanym przypadku podstawowym dążeniem jest jak najskuteczniejsza minimalizacja energochłonności pojazdu. Najczęściej i najpowszechniej stosowanym kryterium umożliwiającym realizację tego celu jest redukcja masy. W wielu przypadkach jednak kryterium to nie może pozostać jedynym albo przynajmniej w dalszych, bardziej zaawansowanych etapach analizy powinno zostać uzupełnione o kryteria inne, mogące mieć również istotny wpływ na uzyskanie optymalnej wartości parametrów obiektu. Ze względu na specyfikę przeznaczenia pojazdu *Bytel* zdecydowano się przyjąć warunki, które nie w pełni odzwierciedlają sytuacje mogące wystąpić w trakcie użytkowania zwykłego samochodu. Zaprojektowany pojazd wyścigowy porusza się wyłącznie po płaskim torze, bez przeszkód i ubytków nawierzchni. W związku z tym założono, że dynamiczne oddziaływania dużych sił, które mogą wystąpić na przykład w trakcie zderzenia koła samochodu z krawężnikiem, w analizowanym przypadku zostaną pominięte. Przewidywanym skutkiem takiego postępowania może być znaczna redukcja masy, która pozostanie głównym kryterium optymalizacji.

Bardziej złożone zagadnienie związane jest z analizą wpływu masy i jej rozkładu na kole jezdnym w kontekście bezwładnościowym. Gdyby wyścig przebiegał w trybie: rozpędzanie się - jazda ze stałą prędkością - zatrzymanie na końcu wyścigu, można by założyć, że większy moment bezwładności koła jest w tym przypadku zaletą [3]. Zagadnienie komplikuje się jednak z uwagi na fakt, iż zawody składają się z 10 okrążeń, gdzie po każdym okrążeniu należy pojazd zatrzymać i ruszyć z miejsca, a prędkość podczas przejazdu nie jest stała, co wiąże się z okresowym przyspieszaniem pojazdu. Należałoby więc przeanalizować zależność pomiędzy redukcją masy i postacią geometryczną koła jezdneho, a jego bezwładnością i zbadać wpływ zmiany tych parametrów na energochłonność pojazdu w zadanych warunkach.

### 3.2. Proces optymalizacji

Analizowany problem można rozpatrywać w kategorii zagadnienia optymalizacji wielokryterialnej. W ogólnym przypadku (1) w ramach optymalizacji modyfikacjom podlegają trzy główne parametry:

- $q_1(\mathbf{x})$  - masa
- $q_2(\mathbf{x})$  - parametry związane z warunkami wytrzymałościowymi
- $q_3(\mathbf{x})$  - postać.

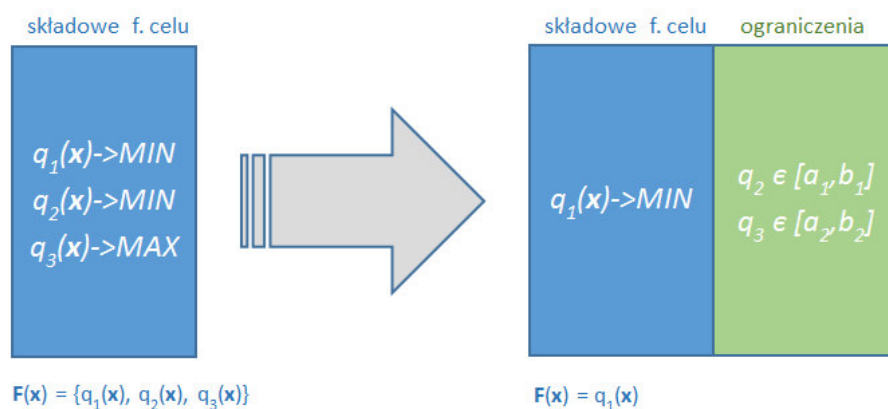
W związku z tym przedstawione zagadnienie może być zdefiniowane jako próba znalezienia wektora zmiennych decyzyjnych:

$$\mathbf{x} = [x_1, x_2, x_3]^T \quad (1)$$



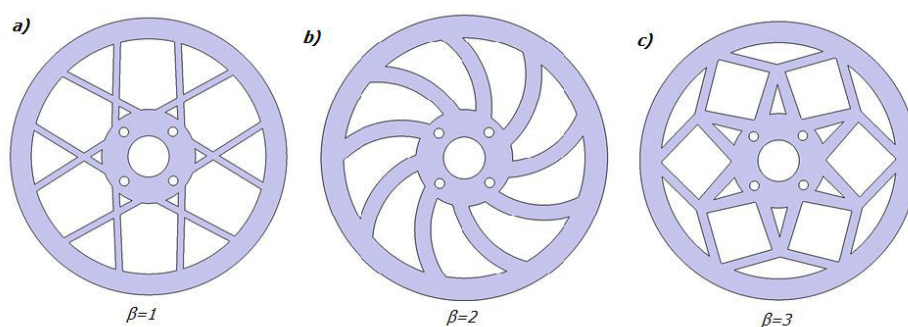
Istnieje kilka sposobów podejścia do rozwiązania problemu optymalizacji wielokryterialnej, między innymi skalaryzacja zadania lub podejście Pareto [1]. Autorzy w ramach badań postanowili posłużyć się modulem optymalizacyjnym zaimplementowanym w systemie CATIA. Aby otrzymane wyniki były zadowalające, jak również w celu dalszego umożliwienia oceny i porównania rezultatów, problem wielokryterialny należało sprowadzić do jednokryterialnego. Pierwszym krokiem pozwalającym na taką operację była hierarchizacja kryteriów. Analiza specyfiki samego pojazdu jak również warunków, w których jest eksploatowany oraz celu, w jakim powstał, pozwoliła na określenie podstawowego zadania optymalizacyjnego, jakim jest redukcja masy. Prowadzone rozważania dotyczące celowości zastosowania kół o dużej masie pozwalających na akumulację energii doprowadziły do wniosku, iż najskuteczniejszym, gdy chodzi o energooszczędność, jest zastosowanie kół o jak najmniejszej masie, co wynika z zasady zachowania energii i strat generowanych przy jej gromadzeniu.

Zdefiniowanie podstawowego i dominującego kryterium, jak również ocena istotności pozostałych pozwoliła na transformację zagadnienia wielokryterialnego na zagadnienie jednokryterialne zgodnie z uproszczonym schematem (Rys.3). Należy zwrócić uwagę na fakt, iż w analizowanym problemie rozpatrywane są zarówno kryteria ilościowe jak i jakościowe. W przypadku zagadnienia wielokryterialnego implikuje to konieczność zamiany wartości cechy jakościowej na wartości liczbowe w celu ujednoczenia kryteriów i umożliwienia przeprowadzenia optymalizacji (normalizacja kryteriów) [2, 3, 9, 10].



Rysunek 3. Uproszczony schemat transformacji zagadnienia wielokryterialnego na jednokryterialne [2]

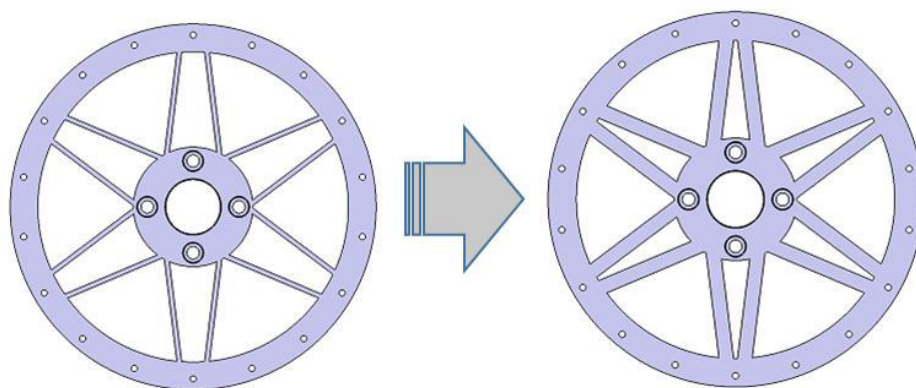
Jednym z rozwiązań może być ograniczony zbiór postaci optymalizowanej obręczy, którym przypisano wartości liczbowe ( $\beta$  – patrz. Rys. 4.) odpowiadające stopniowi ich oceny wizualnej. Wymiarami sterowanymi, poddanymi modyfikacji w czasie optymalizacji pod kątem wytrzymałościowym byłyby wymiary w kierunku normalnym do płaszczyzny czołowej.



Rysunek 4. Konwersja wartości cech jakościowych na ilościowe [4]

Na potrzeby analizy przeprowadzanej przez autorów dokonano pewnych uproszczeń podczas transformacji kryteriów na ograniczenia. Z góry założono z jakiego materiału wykonane będą optymalizowane obręcze kół. Wynika to z faktu konieczności wykorzystania dostępnego materiału, pozwalając na ograniczenie kosztów, które nie zostały uwzględnione jako optymalizowany parametr. Zamiana trzeciego kryterium, a więc postaci geometrycznej, na ograniczenia została zrealizowana w następujący sposób. Zaprojektowano kilka wariantów konstrukcyjnych rotora uwzględniających możliwość wykorzystania w charakterze półfabrykatu aktualnie posiadanych kół. Dokonano wyboru modelu, który zdaniem autorów pozwoli na uzyskanie najlepszego efektu podczas optymalizacji. Następnie sparametryzowano model CAD w taki sposób, by umożliwić algorytmowi optymalizacyjnemu modyfikację parametrów geometrycznych, przy zachowaniu ogólnej postaci przyjętej jako wyjściowej (Rys. 5.).

W ten sposób możliwe było przejście z kryteriów na warunki ograniczające, którymi stały się własności wytrzymałościowe tworzywa, przemieszczenia oraz wartości parametrów definiujących zewnętrzną postać rotora. Postępowanie takie jest uzasadnione ograniczenia związane z konkretnymi uwarunkowaniami, w jakich osadzony jest analizowany problem. Efekt optymalizacji ma znaleźć bezpośrednie zastosowanie w istniejącym już pojeździe. Realia ekonomiczne nakładają pewne ograniczenia na proces wytwórczy zaprojektowanych obiektów. Już na etapie konstruowania należy zastanowić się nad technologią wykonania i doбором półfabrykatów (np. obecnie użytkowanych obręczy).



Rysunek 5. Przykład sterowania parametrami geometrycznymi [4]

### 3.3. Metoda symulowanego wyżarzania

Metoda optymalizacji znana pod nazwą symulowanego wyżarzania opisana jest w [3,5÷8]. Koncepcja idei tego algorytmu została zaczerpnięta z termodynamiki. W procesie hodowania kryształu doprowadza się materiały do stanu ciekłego, a następnie obniża się temperaturę do momentu zamrożenia struktury kryształu. Szybkość chłodzenia musi być odpowiednio dobrana i nie może być zbyt wysoka, by nie doszło do powstania nieregularności i uwięzienia w kryształce zbyt dużego poziomu energii. Temperatura w tym procesie termodynamicznym jest analogią do parametru  $T$ , który jest kluczowy w algorytmie symulowanego wyżarzania.

Algorytm ten realizuje probabilistyczną formułę akceptowania nowego rozwiązania, która oparta jest na maksymalizowaniu funkcji oceny. Posiada on wyłącznie jedną pętlę pozwalającą na eliminację rozpoczynania nowej iteracji od losowo wybranego punktu. Poza tym, każdy nowy punkt wybierany jest z pewnym prawdopodobieństwem, co może skutkować akceptacją punktu gorszego od bieżącego. Zależy to jednak od wartości aktualnie analizowanych dwóch punktów oraz od wspomnianego parametru  $T$ . Wartość tego parametru maleje z upływem czasu, czego skutkiem jest coraz mniejsze prawdopodobieństwo przyjęcia gorszego rozwiązania. W momencie startu algorytmu, gdy wartość parametru  $K$  jest wysoka, prawdopodobieństwo akceptacji bliskie jest 0,5 – przeszukiwanie jest wtedy losowe.

Pod koniec działania algorytmu, gdy wartość parametru  $K$  jest niska, prawdopodobieństwo akceptacji jest bardzo małe – algorytm stara się poprawić uzyskane rozwiązanie.

```
procedure symulowane wyżarzanie
begin
  t <- 0
  inicjuj T
  wybierz losowo bieżący punkt  $x_a$ 
  oceń  $x_a$ 
  repeat
    repeat
      wybierz nowy punkt  $x_n$  w otoczeniu  $x_a$ 
      if  $x_a < x_n$ 
        then  $x_a \leftarrow x_n$ 
      else if  $random[0,1) < e^{-\frac{x_a - x_n}{T}}$ 
        then  $x_a \leftarrow x_n$ 
    until (warunek zakończenia)
    T <- g(T,t)
    t <- t+1
  until (kryterium zatrzymania)
end
```

Rysunek 6. Schemat iteracyjny algorytmu symulowanego wyżarzania [6,8]

Prawdopodobieństwo akceptacji opisuje poniższy wzór:

$$p = \frac{1}{1 + e^{-\frac{x_a - x_n}{T}}} \quad (2)$$

gdzie:  $x_a - x_n$  – różnica pomiędzy aktualną wartością punktu, a wartością sąsiada,  
 $T$  – wartość dodatkowego parametru  $T$

Na podstawie tego wzoru łatwo zrozumieć opisywaną zależność. Prawdopodobieństwo przyjęcia lepszego rozwiązania rośnie wraz ze wzrostem różnicy pomiędzy wartością aktualnego punktu a wartością „lepszego” sąsiada oraz ze spadkiem temperatury. Na rysunku (Rys.6) przedstawiono algorytm symulowanego wyżarzania w postaci iteracyjnej.

#### 4. Wyniki prowadzonych badań

Głównym zamiarem przeprowadzonych badań była optymalizacja postaci felgi koła wysokosprawnego pojazdu elektrycznego ze względu na minimalizację masy przy jednoczesnym spełnieniu warunków wytrzymałościowych i geometrycznych. Pomniejszym celem wykonanej analizy było określenie stopnia funkcjonalności modułu optymalizacyjnego i zwrócenia uwagi na decydujące aspekty, od których uzależniony jest ostateczny rezultat. W tabeli (Tabela 1) pokazano wartości maksymalnych naprężeń i maksymalnych przemieszczeń całkowitych dla trzech wybranych do analizy wariantów obręczy (Rys. 7).

Tabela 1. Porównanie wyników obliczeń wytrzymałościowych dla trzech wariantów felg sprzed i po optymalizacji

Wariant obręczy	Masa [kg]	Maksymalne przemieszczenia całkowite [mm]	Maksymalne naprężenia [MPa]
wariant wejściowy I	5,328	0,06	12,3
wariant wejściowy II	4,016	0,08	21,3
wariant po optymalizacji	2,316	1,56	160,4

Źródło: Opracowanie własne

W związku z tym, że dotychczasowe obręcze miały posłużyć jako baza do wykonania nowych, w obliczeniach przyjęto parametry materiałowe stopu aluminium AW-7075 (Tabela 2). Dla przyjętych do optymalizacji obciążeń działających na koło, naprężenia w modelu po optymalizacji wyniosły 160,4 MPa i spełniają kryterium wytrzymałościowe dla zastosowanego materiału. Przemieszczenia maksymalne całkowite wyniosły 1,56 mm. Taka wartość odkształceń zdaniem autorów nie wpłynie w zauważalny sposób na geometrię układu jezdnego całego pojazdu, a co za tym idzie, nie spowoduje wyraźnego pogorszenia osiąarów.

Tabela 2. Własności stopu aluminium AW-7075

R <sub>m</sub> [MPa]	R <sub>p02</sub> [MPa]	Twardość [HB]	Wydłużenie [%]	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]
500	400	110	7	2,80

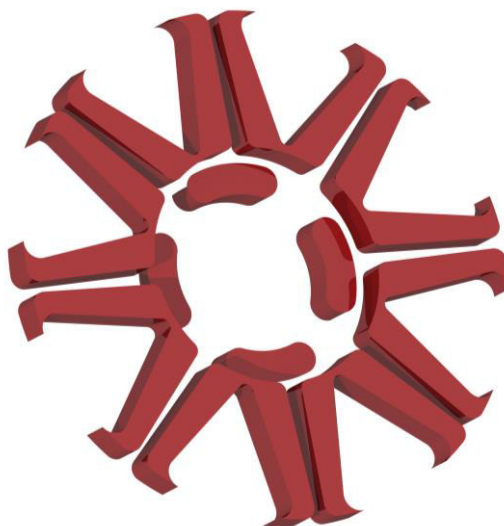
Źródło: <http://www.oberonrd.pl/>

Dzięki optymalizacji udało się obniżyć masę obręczy o ponad 3 kilogramy w porównaniu do pierwotnie zastosowanej wersji (wariant I), co stanowi 43%

masy wejściowej. W odniesieniu do wersji obecnie użytkowanej (wariant II) różnica masy wynosi 1,7kg i stanowi 57% masy wejściowej. Zdaniem autorów, obniżenie masy obręczy o 43—57% (w zależności od wersji) jest bardzo dobrym wynikiem. W odniesieniu do całkowitej masy pojazdu—180 kg (masa pojazdu przygotowanego do jazdy z pełnym zbiornikiem wodoru) oraz przy założeniu, iż na tylnej osi pojazdu zostaną zastosowane identyczne obręcze, redukcja wagi pojazdu o 6,8—12 kg, co stanowi 4—6% całkowitej masy pojazdu, powinno w zauważalny sposób przenieść się na poprawę osiągnięć.



Rysunek 7. Wybrane warianty obręczy koła (wariant wejściowy I – po lewej, wariant wejściowy II – w środku, wariant po optymalizacji – po prawej) [4]

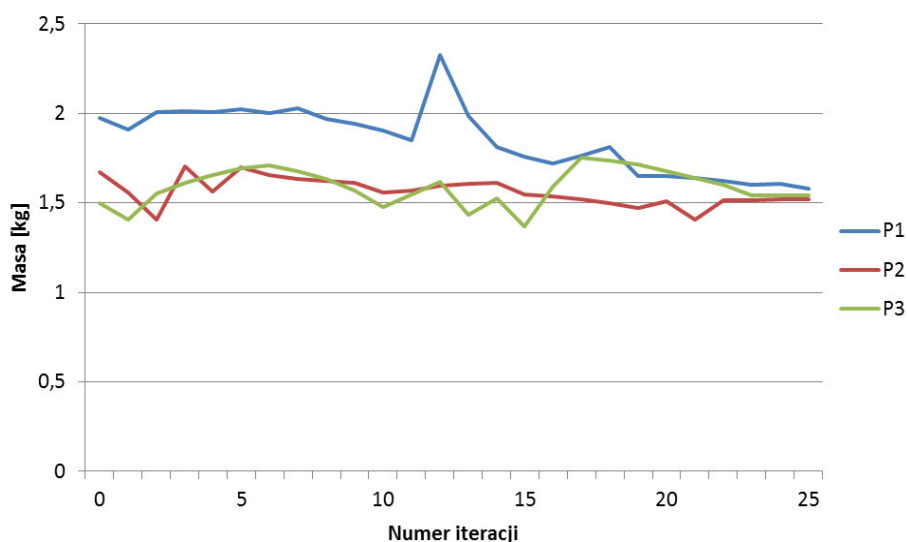


Rysunek 8. Naddatek materiału do usunięcia wyznaczony w procesie optymalizacji [4]

Dla porównania modeli sprzed i po optymalizacji, opracowano model różnicowy będący wynikiem odjęcia modelu końcowego od pierwotnego. Pozwala on na zobrazowanie ilości nadmiarowego materiału, jak również efektów optymalizacji. Opracowywanie tego rodzaju modeli jest pomysłem autorskim i ma szczególnie dużą przydatność w przypadku optymalizacji masy obiektów złożonych, gdzie przedstawianie modelu sprzed i po optymalizacji nie pozwala na ukazanie jej rezultatów (np. usuwanie materiału wewnątrz analizowanego obiektu).

Jeśli chodzi o sam proces optymalizacji, dokonano tak zwanej optymalizacji parametrycznej, do której wykorzystano odpowiednio przygotowany model CAD ze zdefiniowanymi parametrami geometrycznymi i materiałowymi.

Na (Rys.9) przedstawiono przebieg optymalizacji dla trzech prób. Każda z wykonanych prób pozwala zauważyć główną zaletę zastosowanego algorytmu symulowanego wyżarzania, którą jest możliwość wyjścia z minimum lokalnego i dalsze podążanie do rozwiązania optymalnego, możliwe dzięki specyfice algorytmu, która do pewnego momentu charakteryzuje się pewną losowością w doborze kolejnych punktów poddanych analizie.



Rysunek 9. Przebieg optymalizacji dla trzech prób [4]

W ramach określenia możliwości modułu optymalizacyjnego i przydatności z punktu widzenia konstruktora trzeba stwierdzić, że szczególny nacisk należy położyć na staranne określenie parametrów geometrycznych podlegających modyfikacji w czasie procesu optymalizacyjnego. Zły dobór tych parametrów bądź niepoprawne określenie zakresu ich zmienności prowadzi do rezultatów,

które są bezużyteczne jako dane wejściowe do kolejnej iteracji procesu konstrukcyjnego. Autorzy mają tu na myśli sytuacje, w których zostaje przerwana ciągłość materiału, bądź osiągnięte kształty dyskwalifikują projekt pod względem technologiczności. Innym również bardzo istotnym aspektem jest dążenie do tego, by model wejściowy do procesu optymalizacyjnego w jak największym stopniu odzwierciedlał przewidywany kierunek modyfikacji i był zabezpieczony, w takim stopniu, w jakim jest to możliwe, przed nieoczekiwanymi i niepożądanymi zmianami postaci.

## 5. Podsumowanie

W ramach przeprowadzonych badań opracowano parametryczny model obręczy koła, który posłużył do optymalizacji. Zagadnienie wielokryterialne sprowadzono do jednokryterialnego, gdzie funkcją celu była zorientowana na minimalizację masy. Pozostałe kryteria zostały przekształcone w ograniczenia, z góry przyjęto ogólną postać i parametry wytrzymałościowe. Zmiennymi podczas optymalizacji były parametry geometryczne, które miały decydujący wpływ na wartości naprężeń i masę modelu. W poszukiwaniu optymalnych parametrów wykorzystano algorytm symulowanego wyżarzania, dzięki któremu uzyskano zadowalające wyniki. Wybrana metoda pozwalała na wyjście z minimów lokalnych i dalsze poszukiwanie najlepszego rozwiązania.

Dzięki modułowej budowie koła będącego obiektem badań skupiono się wyłącznie na części, której postać geometryczna nie jest determinowana przez współpracujące części i może być w znacznym stopniu modyfikowana. Podejście takie pozwoliło również na znaczne uproszczenie modelu i skrócenie czasu obliczeń. Otrzymany wynik uznano za satysfakcjonujący, ponieważ w znacznym stopniu udało się obniżyć moment bezwładności i masę koła, z którą wiąże się obniżenie masy nieresorowanej, co z kolei powoduje poprawienie własności jednego pojazdu startującego w zawodach.

## Literatura

1. Studziński K.: *The car. The theory, design and calculation*, Vol. 1., 1980, Warsaw, WKŁ.
2. Reński A. *Budowa samochodów. Układy hamulcowe i kierownicze oraz zawieszenia*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2004.
3. Betzler J. W. Reimpell J. *Podwozia samochodów: podstawy konstrukcji. Wyd.4*. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, 2008.
4. Źródło własne.
5. Kusiak J., Danielewska-Tułęcka A., Oprocha P. *Optymalizacja: Wybrana metody z przykładami zastosowań*. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa 2009.
6. Stadnicki J. *Teoria i praktyka w rozwiązywaniu zadań optymalizacji*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Warszawa 2006.
7. Weise T., *Global Optimization Algorithms – Theory and Application*. 2009. <http://www.it-weise.de/>.



8. Michalewicz Z., Fogel D. B. *Jak to rozwiązać, czyli nowoczesna heurystyka* Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Warszawa 2006.
9. Liu D.C. , Nocedal J., *On the limited memory BFGS method for large-scale optimization*. *Mathematical Programming*, 45 (1989), s. 503-528.
10. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P.
11. *Numerical recipes in C. The art of scientific computing*. Second edition. Cambridge University Press, Cambridge - New York - Port Chester - Melbourne - Sydney, 1992.

## **Optymalizacja postaci obręczy przedniego koła energooszczędnego samochodu z zastosowaniem algorytmu symulowanego**

### **Streszczenie**

W ramach projektu przeprowadzono optymalizację następujących parametrów obręczy przedniego koła: masa, geometria oraz topologia. Przeprowadzone badania są odpowiedzią na pewne potrzeby zaistniałe podczas przygotowań zespołu do zawodów Shell Eco-marathon. Przeprowadzone prace są częścią badań prowadzonych w ramach zespołu Smart Power Urban Politechniki Śląskiej. Badania optymalizacyjne przeprowadzono przy zastosowaniu opracowanej przez autorów metodyki prowadzenia badań optymalizacyjnych dla tego typu pojazdów bazującej na algorytmie symulowanego wyżarzania. Uzyskanym wynikiem prac jest zbiór optymalnych parametrów obręczy przedniego koła energooszczędnego samochodu.

## **Design optimization of front wheel rim for energy efficient car based on simulated annealing algorithm**

### **Abstract**

In the research was prepared the optimization of the front wheel rim parameters such like mass, geometrical shape and topology. The research is an answer for some needs occurred during preparation for the Shell Eco-marathon race. It was carried out as the part of the racing team Smart Power Urban Silesian University of Technology work. The study is conducted with the authors developed method for performing optimization research based on the simulated annealing algorithm for such types of vehicles. The obtained result it is the set of parameters for an optimal front wheel rim designed for the high energy efficient vehicles.