



III Międzynarodowa Interdyscyplinarna Konferencja Doktorantów Uczelni Technicznych

Redakcja naukowa:

**dr inż. Mirosław Bonek
mgr inż. Łukasz Kohlbrenner
mgr inż. Bartłomiej Sobel**

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



Gliwice-Ustroń, 2018

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

Redakcja techniczna i skład komputerowy
mgr inż. Łukasz Kohlbrenner, mgr inż. Bartłomiej Sobel

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 2018

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

Seria wydawnicza:

Prace Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Politechniki Śląskiej w Gliwicach
Publikacja online: Wrzesień 2018

ISBN 978-83-65138-23-1

Komitet Organizacyjny III Międzynarodowej Interdyscyplinarnej Konferencji Doktorantów Uczelni Technicznych

Przewodniczący Konferencji:

Dr hab. inż. Tomasz Tański, prof PŚ
Dr hab. inż. Rafał Babilas, prof PŚ
Dr hab. inż. Janusz Musiał, prof nadzw. UTP
Dr inż. Mirosław Bonek
Dr inż. Wojciech Borek
Dr inż. Zbigniew Brytan
Dr inż. Tomasz Gawel
Dr inż. Paweł Jarka
Dr inż. Tomasz Kałaczyński (UTP)
Dr inż. Mariusz Król

Komitet Organizacyjny Konferencji:

mgr inż. Monika Karoń
mgr inż. Anna Kiljan
mgr Małgorzata Sołtyńska-Rąb
mgr inż. Łukasz Kohlbrenner
mgr inż. Bartłomiej Sobel

Spis treści

Algorytm elastycznej rejestracji obrazów rezonansu magnetycznego w monitorowaniu zmian raka piersi	
Paweł Bzowski, Marta Danch-Wierzchowska, Krzysztof Psiuk-Maksymowicz, Damian Borys	7
Adsorpcja jonów metali ciężkich na nanoporowatym tlenku glinu	
Tomasz Wojtal	16
Analiza parametrów optycznych szkieł tlenofluorkowych oraz szkło-ceramiki tlenofluorkowej metodą Judd-ofelt'a	
Piotr Olesik, Elwira Czerska, Radosław Lisiecki	25
Badania mikrostruktury stopu HR6W po długotrwałej ekspozycji w podwyższonej temperaturze w atmosferze powietrza	
Milena Kierat, Adam Zieliński, Aleksander Iwaniak, Radosław Rozmus	37
Badania reakcji utleniania kumenu tlenem wobec NHPI oraz cieczy jonowych	
Gabriela Dobras, Beata Orlińska	49
Hydrometalurgiczny odzysk metali z e-odpadów	
Magdalena Lisińska	58
Innowacyjna metoda utylizacji zużytej elektroniki z zastosowaniem cieczy jonowych	
Piotr Latos, Magdalena Markiton	67
Maszynowe uczenie się przez obserwację i pomiar	
Julian Malaka	81
Metody otrzymywania związków z ugrupowaniem estrowym	
Anna Szelwicka, Karol Erfurt	91
Ocena przyczyny uszkodzenia rur festonu	
Anna Kamela	105
Ocena wpływu wartości CE na wielkość i ilość wydzieleń grafitu kulkowego na przykładzie modelu schodkowego	
Bogdan Cygan, Jan Jezierski	114
Odporność korozyjna drutów przeznaczonych na implanty urologiczne	
Roksana Poloczek, Joanna Przondziona	125

Pochodne s-tetrazyny jako cenny obiekt badań o szerokim spektrum aktywności biologicznej oraz potencjalnym zastosowaniu jako HEDM	
Anna Kędzia	138
Spawalność stopu Inconel 617	
Natalia Konieczna	148
Synteza i właściwości spektroskopowe nowych pochodnych 4-fenylo-1,2,4-triazolu	
Monika Olesiejuk	157
Teoretyczne podstawy otrzymywania stopów o wysokiej entropii	
Martyna Lachowska	168
Termiczne oczyszczanie odpadów kordu z zanieczyszczeń organicznych	
Wojciech Kalsa	179
Wpływ logistyki wewnątrzzakładowej na jakość wyrobu	
Barbara Balon	194
Wpływ wybranych parametrów przemiennika częstotliwości na pulsację ciśnienia linii tłocznej	
Dominik Rabsztyn, Klaudiusz Klarecki	204
Zastosowanie metody napawania plazmowo – proszkowego do regeneracji odlewów ze stopów Ni	
Katarzyna Łyczkowska	218
Performance evaluation of relations search using wordnets	
Grzegorz Kwiatkowski, Daniel Krasnokucki, Tomasz Jastrząb	228
Skin segmentation methods	
Daniel Krasnokucki	238

Paweł Bzowski¹, Marta Danch-Wierzchowska²,
Krzysztof Psiuk-Maksymowicz³, Damian Borys⁴

Algorytm elastycznej rejestracji obrazów rezonansu magnetycznego w monitorowaniu zmian raka piersi

1. Wstęp

Obecna diagnostyka raka piersi wykorzystuje wiele metod obrazowych. Podstawą w diagnostyce nowotworów piersi jest wykorzystanie ultrasonografii (USG) oraz mammografii. Wielokrotnie korzysta się również z rezonansu magnetycznego głównie z powodu jego czułości oraz bezpieczeństwa – w odróżnieniu do tomografii komputerowej, metoda ta nie wykorzystuje promieniowania jonizującego. Cecha ta pozwala na wykorzystanie tego urządzenia do monitorowania efektów leczenia poprzez wykonywanie serii badań w różnych punktach czasowych, a następnie porównywania ich ze sobą. Jednym z problemów powodujących pewne nieścisłości w analizie obrazów są różne położenia pacjenta w trakcie badań oraz zastosowanie metody jak np. rezonans magnetyczny, która jest podatna na deformowanie obrazu w specyficznych warunkach. Wystąpienie takich zdarzeń stanowi problem w dokładanej ocenie podobieństwa obrazów. Do uzyskania zadowalającego przekształcenia obrazu można wykonać różnego rodzaju deformacje i przemieszczenia. Operacje te mogą pozwolić na odpowiednie dopasowanie obrazów i prawidłową analizę. Podstawowy podział transformacji obrazu wyróżnia transformacje sztywne oraz nie sztywne. Jedną z metod transformacji sztywnych jest zastosowanie transformacji afinicznych, które pozwalają na wykonywanie operacji, takich jak przesuwanie czy obrót. Często transformacja sztywna nie daje oczekiwanych rezultatów, stąd dodatkowo można zaimplementować transformację elastyczną [1, 2]. Obecnie występuje wiele metod bazujących na elastycznej transformacji obrazu. Do najpopularniejszych można zaliczyć metody B-spline [3] oraz metodę bazującą na demonach Maxwella [4]. W pracy tej wykorzystano metody sztywną oraz elastyczną bazującą na równaniu Navier'a- Lamé'go.

2. Materiały i metodyka

¹ Paweł.Bzowski@polsl.pl, Instytut Automatyki, Centrum Biotechnologii, Politechnika Śląska

² Marta.Danch-Wierzchowska@polsl.pl, Instytut Automatyki, Centrum Biotechnologii, Politechnika Śląska

³ Krzysztof.Psiuk-Maksymowicz@polsl.pl, Instytut Automatyki, Centrum Biotechnologii, Politechnika Śląska

⁴ Damian.Borys@polsl.pl, Instytut Automatyki, Centrum Biotechnologii, Politechnika Śląska

W pracy wykorzystano obrazy medyczne uzyskane metodą jądrowego rezonansu magnetycznego. Obrazy w formacie DICOM uzyskano przy pomocy rezonansów magnetycznych Siemens Aera 1.5T oraz Siemens Avanto 1.5T. Badania przeprowadzono na obrazach rezonansu magnetycznego piersi. Przygotowano serie badań wykonane przed, po oraz w trakcie terapii. Pacjenci zostali poddani terapii z użyciem chemioterapii, radioterapii, a w niektórych przypadkach obu typom terapii. Algorytm zaimplementowano w środowisku MATLAB 2015a. Pierwszym krokiem działania algorytmu jest załadowanie wszystkich obrazów obu serii i wykonanie interpolacji, tak żeby obrazy znalazły się we wspólnej przestrzeni. Wszystkie dane dotyczące położenia i wielkości pikseli na obrazie uzyskano z nagłówka DICOM (metadata). Interpolację wykonano przy zastosowaniu metody 'spline'. Kolejnym krokiem jest wykonanie transformacji sztywnej. W każdym kroku liczona jest entropia pojedynczych danych. Entropię zbioru danych A wylicza się na podstawie wyznaczenia sumy rozkładów brzegowych każdego elementu zbioru danych i logarytmu tego rozkładu (1).

$$H(A) = - \sum_i^n p(a_i) * \log(p(a_i)) \quad (1)$$

Kolejno, liczona jest entropia wspólna obu zbiorów danych A i B. Jest ona definiowana jako suma wspólnych rozkładów prawdopodobieństwa każdego z elementów mnożona razy logarytm z tego rozkładu (2).

$$H(A, B) = - \sum_i^n p(a_i, b_i) * \log(p(a_i, b_i)) \quad (2)$$

Wartość informacji wzajemnej jest równa różnicy wspólnej entropii danych A i B oraz entropii pojedynczych entropii A i B (3).

$$MI = H(A, B) - H(A) - H(B) \quad (3)$$

Uzyskana wartość informacji wzajemnej odpowiada miarze podobieństwa. Informuje ona jak oba obrazy są względem siebie podobne. Kiedy oba obrazy są jak najbardziej do siebie podobne, wówczas wartość MI osiąga najniższą wartość. Celem działania tej części algorytmu jest minimalizacja tej wartości poprzez wykonywanie transformacji afinicznych takich jak przesunięcia i obroty we wszystkich trzech wymiarach. Metoda ta zmienia tylko pozycje pikseli, natomiast nie zmienia ich wartości. Równanie 4 przedstawia przykład złożenia macierzy przesunięć i obrotów dla obrazu dwu wymiarowego.

$$\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & d_x \\ 0 & 1 & d_y \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) & 0 \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4)$$

W każdej iteracji algorytm zmienia wartości d_x , d_y i α (przesunięcia i obrót) i przekształca stary obraz o współrzędnych pikseli x_1 i y_1 by uzyskać nowe

położenia x_2, y_2 . W każdej iteracji liczona jest wartość MI, a algorytm wykonuje proces przetwarzania obrazu dopóki wartość nie osiągnie minimum.

Następnie wykonywana jest transformacja elastyczna. W pracy wykorzystano rozwiązanie zaproponowane przez Jan'a Modersitzki'ego [5]. Rozwiązanie to bazuje na równaniu Navier'a- Lamé'go (5).

$$\mu \nabla^2 + (\mu + \lambda) \nabla(\nabla * u) = F \quad (5)$$

Prawo opisuje zachowanie się substancji ciekłych. Można je zapisać w postaci macierzowej, gdzie macierz A będzie przybliżeniem równania Navier'a-Lamé'go i będzie reprezentować konkretny materiał (6).

$$Au = F \quad (6)$$

Każdy materiał jest reprezentowany za pomocą dwóch stałych Lamé'go, które opisują zachowanie materiału w stosunku do przyłożonej siły. Do znalezienia przesunięć pikseli na obrazie, równanie Navier'a- Lamé'go zostało dyskretyzowane oraz zostały obliczone siły działające na obraz korzystając z metod podobieństwa. Rozwiązanie podane przez Jan'a Modersitzki'ego zawiera zastosowanie metody różnic skończonych jako przybliżenie rozwiązanie prawa Navier'a- Lamé'go w celu rozwiązania równania (7), gdzie D jest przybliżeniem macierzy A , F działającą siłą w danym kierunku oraz u , które reprezentuje wartość przesunięć danego piksela. W efekcie uzyskuje się dyskretne prawo Navier'a- Lamé'go. Do obliczenia przesunięć należy wyznaczyć działające siły.

$$\begin{pmatrix} u_{k,j}^1 \\ u_{k,j}^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_{k,j}^{1,1} & D_{k,j}^{1,2} \\ D_{k,j}^{2,1} & D_{k,j}^{2,2} \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} F_{k,j}^1 \\ F_{k,j}^2 \end{pmatrix} \quad (7)$$

Do obliczenia sił wykorzystano dwie metody podobieństwa. Najprostszą jest zastosowanie różnic obu obrazów przemnożone przez gradient z obrazu przekształcanego (8). Gdzie S oznacza obraz referencyjny (*Study*), a T oznacza obraz przekształcany (*Template*).

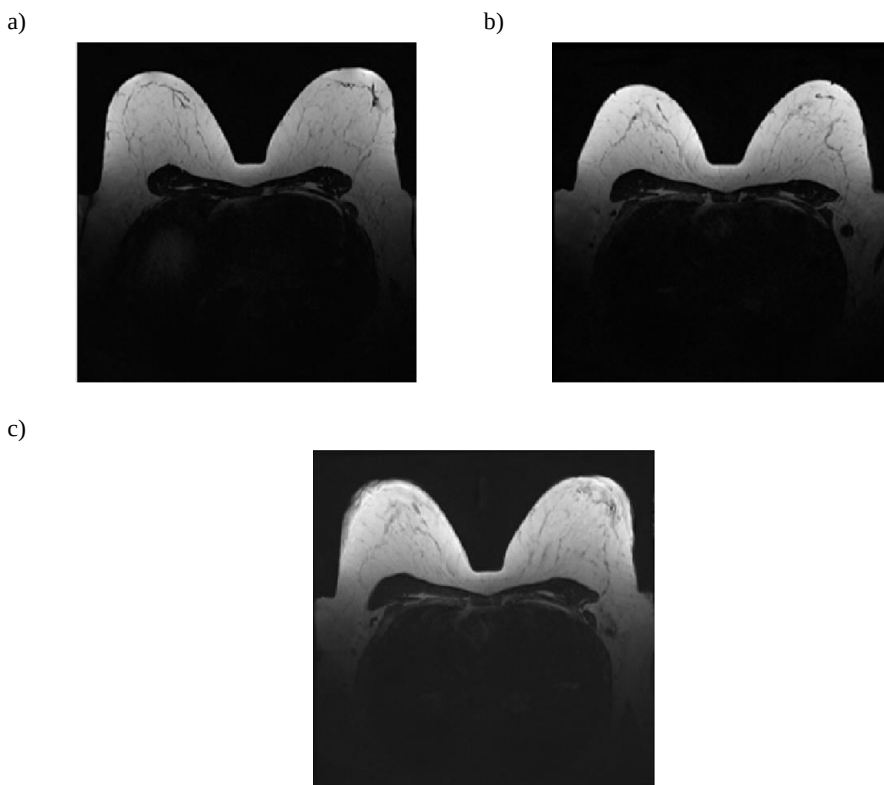
$$F(x, u(x)) := (S(x) - T_u(x)) \nabla T_u(x) \quad (8)$$

Jest to przydatna i szybka metoda w rejestracji obrazów tej samej modalności. W przypadku wyznaczania podobieństwa obrazów różnej modalności wykorzystano metodę gradientu informacji wzajemnej [6].

3. Wyniki

Po przeprowadzeniu procesu rejestracji uzyskano wynikowe obrazy. Na rysunku numer 1 przedstawiono wyniki rejestracji obrazów pierwszego pacjenta.

Obraz referencyjny będzie oznaczany jako *Study*, obraz przetwarzany *Template* natomiast wynik *Result*. Po zakończonym procesie rejestracji obliczono miary podobieństwa dla każdej z par obrazów. Wykorzystano tu metodę ujemnej informacji wzajemnej, która pozwala na ocenę podobieństwa obrazów. Dane zaprezentowano w tabeli 1.



Rysunek 1. Rezonans magnetyczny piersi, pacjent nr 1: a) Obraz referencyjny (Study), b) obraz przekształcany (Template), c) wynik (Result) [Opracowanie własne]

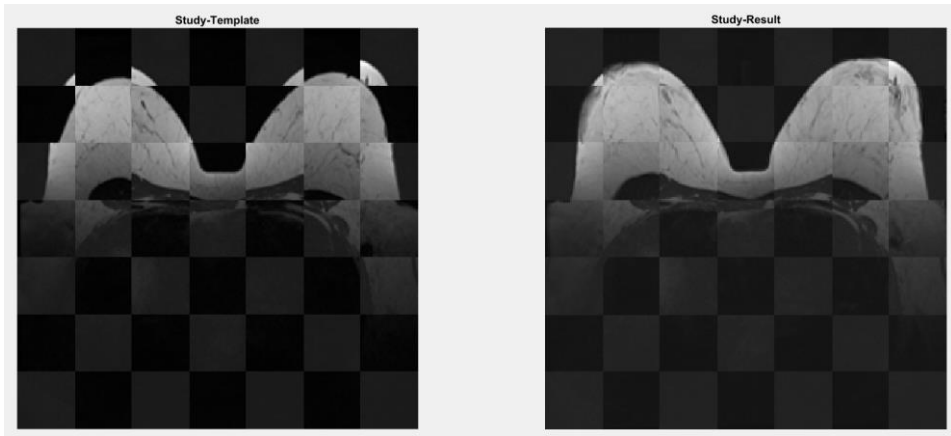
Tabela 1. Wartości MI dla par serii obrazów (pacjent nr1)

	Wartość MI
Study-Study	$-3.5164 \cdot 10^4$
Study-Template	$-2.2234 \cdot 10^4$
Study-Result	$-2.9530 \cdot 10^4$

Źródło: [Opracowanie własne]

Proces został przeprowadzony dla wartości stałych Lamé'go równych $\lambda = 0$, $\mu = 30$ i liczbie iteracji wynoszącej 2000. Wyniki przedstawione w tabeli 1 wykazują, że wartość informacji wzajemnej (MI) pary serii obrazów referencyjnych i przetwarzanych uległa zmianie. Mniejsza wartość MI wskazuje, że obraz przetwarzany po transformacjach jest bardziej podobny do obrazu referencyjnego, niż przed rejestracją. Na obrazie 2 przedstawiono szachownicę

będącą złożeniem obrazu referencyjnego i przetwarzanego oraz referencyjnego i wynikowego. Taka prezentacja pozwala zaobserwować zmiany przed i po rejestracji obrazów. Uzyskany rezultat jest wizualnie dobry, obrys ciała został dopasowany poprawnie. Na obrazie można zauważyć problem związany z dopasowaniem mięśnia piersiowego większego, na którym widać pewne przesunięcia względem obrazu referencyjnego.



Rysunek 2. Szachownica obrazu referencyjnego i przetwarzanego oraz obrazu referencyjnego i otrzymanego po procesie rejestracji (pacjent nr 1)[Opracowanie własne]

Na rysunku 3 przedstawiono transformacje dla pacjenta drugiego. Proces został przeprowadzony dla takich samych wartości jak w pierwszym przypadku, czyli stałych Lamé'go równych $\lambda = 0$, $\mu = 30$ i liczba iteracji wynoszącej 2000. Po rejestracji obliczone wartości MI również okazały się niższe niż przed wykonaniem procesu. Dane zostały zebrane w tabeli 2.

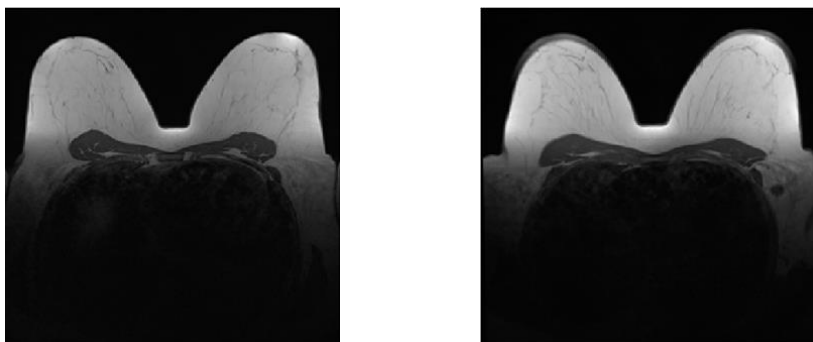
Tabela 2. Wartości MI dla par serii obrazów (pacjent nr.2)

	Wartość MI
Study-Study	$-3.2592 \cdot 10^4$
Study-Template	$-2.1554 \cdot 10^4$
Study-Result	$-2.4211 \cdot 10^4$

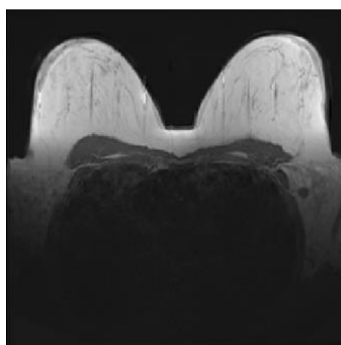
Źródło: [Opracowanie własne]

a)

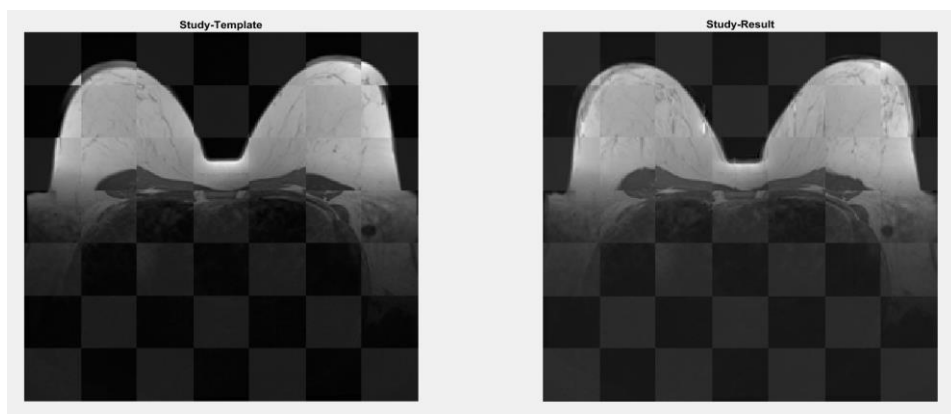
b)



c)



Rysunek 3. Rezonans magnetyczny piersi, pacjent nr 2: a) Obraz referencyjny (Study), b) obraz przekształcany (Template), c) rezultat (Result) [Opracowanie własne]



Rysunek 4. Szachownica obrazu referencyjnego i przetwarzanego oraz obrazu referencyjnego i otrzymanego po procesie rejestracji (pacjent nr 2)[Opracowanie własne]

Na rysunku 4 zaprezentowano szachownice obrazu referencyjnego z obrazem przetwarzanym, oraz obrazu referencyjnego z obrazem po wykonaniu transformacji. Zewnętrzna część piersi została prawidłowo dopasowana. Podobnie jak w pierwszym przypadku pewne niedopasowania zarejestrowano w

poblizu mięśnia piersiowego większego. Jednym z możliwych rozwiązań aby usunąć to niedopasowanie jest zwiększenie liczby iteracji, co niestety związane jest z wydłużeniem procesu.

4. Dyskusja

Algorytm rejestracji wykorzystujący metodę sztywną i elastyczną został zaimplementowany oraz przetestowany na obrazach rezonansu magnetycznego piersi. Metoda w pierwszej kolejności sztywno dopasowała obrazy do siebie, a następnie wykonała elastyczną deformację całej powierzchni obrazu. Uzyskane po deformacjach obrazy prezentują naniesiony efekt przesunięć wszystkich struktur anatomicznych jak i innych struktur, którymi mogą być ciała obce oraz zmiany nowotworowe. Pozwala to na dopasowanie par obrazów, co z kolei daje lekarzowi możliwość precyzyjnej oceny wyników badań. Algorytm potrafi wykonać dopasowanie zarówno dla obrazów tej samej modalności jak i obrazów o różnej modalności, dzięki zastosowaniu różnych metod pomiaru podobieństwa. W większości przypadków algorytm pozwala na poprawne dopasowanie dwóch zestawów danych, jednak w niektórych przypadkach, gdzie różnice pomiędzy obrazami były zbyt duże, algorytm generował zbyt wiele artefaktów, co uniemożliwiało poprawną rejestrację. Błędnie wykonana rejestracja obrazów może mieć wpływ na ocenę choroby, co z kolei może mieć wpływ na przebieg leczenia chorego. Połączenie metody sztywnej i elastycznej daje znacznie lepsze rezultaty niż wykorzystanie każdej z tych metod oddzielnie, jednak wydłuża to czas obliczeń. Czas przetwarzania zestawów obrazów o wymiarach 256x256x30 pikseli zajmował około 120 minut. Otrzymany czas tego procesu jest długi, co z kolei wymusza optymalizację pracy algorytmu.

5. Podziękowania

Praca jest wspierana przez Polskie Narodowe Centrum Badań i Rozwoju grant nr. STRATEGMED2/267398/4/NCBR/2015 (MILESTONE – Diagnostyka molekularna i obrazowanie w indywidualizowanej terapii raka piersi, tarczycy i gruczołu krokowego) (KPM, DB) i Instytut Automatyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach w ramach grantu nr BKM-508/RAU1/2017 t.1 (MDW) . Obliczenia zostały przeprowadzone na klastrze obliczeniowym Ziemowit w laboratorium bioinformatyki oraz obliczeń biologicznych utworzonych w ramach programu Europejskiego Innowacyjna Gospodarka POIG.02.01.00-00-166/08 oraz POIG.02.03.01-00-040/13.

Literatura

1. D'Agostino, E., Maes, F., Vandermeulen, D., Suetens, P. A viscous fluid model for multimodal non-rigid image registration using mutual information. *Medical Image Analysis*. 7:565–575 (2003).
2. Bro-Nielsen M., Gramkow C., Fast Fluid Registration of Medical Images. *Proc. Visualization in Biomedical Computing (VBC'96), Lecture Notes in Computer Science*, vol. 1131, pp. 267-276, Springer (1996).

3. Rohr, K., Fornefett, M., Stiehl, H.S., Spline-based elastic image registration: integration of landmark errors and orientation attributes, *Computer Vision and Image Understanding* 90, 153–168, (2003).
4. Thirion, J. Image matching as a diffusion process: an analogy with Maxwell's demons. *Medical Image Analysis*, Elsevier, 2 (3), pp. 243–260, (1998).
5. Modersitzki J., *Numerical Methods for Image Registration*, Oxford University Press, New York, NY (2004).
6. Viola P.A., *Alignment by Maximization of Mutual Information*, A.I. Technical Report No. 1548 June, (1995).

Algorytm elastycznej rejestracji obrazów rezonansu magnetycznego w monitorowaniu zmian raka piersi

Słowa kluczowe: przetwarzanie obrazów, rezonans magnetyczny, piersi

Streszczenie: Technika jądrowego rezonansu magnetycznego (ang. Magnetic Resonance Imaging (MRI)) zaraz obok ultrasonografii oraz mammografii jest jedną z podstawowych metod stosowaną do diagnostyki raka piersi. W każdym badaniu ciało pacjenta może zostać inaczej ułożone, co utrudnia analizę porównywanych zestawów danych. Do korekcji różnic wynikających z różnego ułożenia można zastosować transformacje obrazów, które pozwolą na sprowadzenie badań do wspólnej przestrzeni. Głównym celem tej pracy jest implementacja algorytmu wykorzystującego sztywną oraz elastyczną transformację obrazu. Metoda sztywnej transformacji wykorzystuje transformacje afiniczne oraz informację wzajemną (ang. Mutual Information (MI)) jako miarę podobieństwa, która jest minimalizowana w trakcie procedury optymalizacji. Metoda elastycznej transformacji bazuje na prawie Navier'a – Lamé'go. Prezentowany algorytm składa się z obu metod, gdzie w pierwszej kolejności wykonywana jest metoda sztywna, a następnie elastyczna. Obrazy zostały zarejestrowane przed terapią, a kolejne w trakcie i po terapii. Każda para obrazów została przetworzona przez algorytm, a wyniki zostały porównane wizualnie oraz obliczono współczynnik informacji wzajemnej (MI), który jest miarą podobieństwa obu par obrazów względem siebie. Algorytm został zaimplementowany w oprogramowaniu MATLAB 2015b (Mathworks). Jako rezultat uzyskano obrazy po transformacjach sztywnych i elastycznych. Sztywna transformacja jest dobra do wstępnego przetwarzania obrazów. Z kolei elastyczna transformacja pozwala na uzyskanie optymalnego dopasowania dwóch obrazów względem siebie. Algorytm pozwolił na wykonanie dopasowania obrazów w różnych punktach czasowych w trakcie monitorowania terapii danego pacjenta.

Non-rigid registration algorithm in MRI images for breast cancer therapy monitoring

Keywords: image processing, magnetic resonance imaging, breast

Abstract: Magnetic Resonance Imaging (MRI) technique, next to ultrasonography and mammography, is one of the basic methods used to diagnose breast cancer. The main problem in comparing a patient's studies is the differences in patient position. In each study, the patient's body can be arranged differently, making it difficult to analyse the compared sets of data. To correct the differences originating from a various patient position the image transformations could be applied to take images to the common space. The primary aim of this work is to implement an algorithm that uses rigid and non-rigid image transformation. The rigid transformation method uses affine transformations and mutual information (MI) as a measure of similarity that is minimised during the optimisation procedure. The process of non-rigid transformation is based on the Navier - Lamé law. The presented algorithm consists of both approaches, where the first method is rigid and then elastic. The images were acquired before the therapy and the subsequent ones during and after the treatment. Each pair of images were processed by the algorithm, and the results were compared visually, and the mutual information ratio (MI) was calculated, which is a measure of the similarity of both pairs of images relative to each other. The algorithm has been implemented in the MATLAB 2015b software (Mathworks). As a result, images after rigid and elastic transformations were obtained. The rigid transformation is useful for image pre-processing. The flexible transformation allow to obtain the optimal match between two images relative to each other. The algorithm made it possible to match the images at various time points during the monitoring of the patient's therapy.

Tomasz Wojtal¹

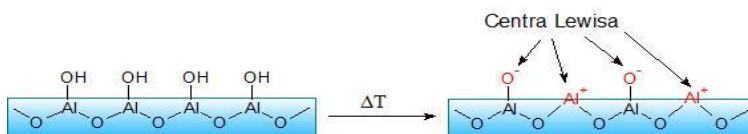
Adsorpcja jonów metali ciężkich na nanoporowatym tlenku glinu

1. Wprowadzenie

Rozpowszechnianie metali ciężkich w środowisku może powodować duże zagrożenie dla całej biosfery. Nie ulegają one biodegradacji, lecz łatwo ulegają przemianom chemicznym. Dostosowując się do środowiska, w którym przebywają, charakteryzują się mnogością występujących form. Sprawia to, że metale ciężkie wyróżniają się spośród substancji trujących i są szczególnie niebezpieczne. Ponadto przejawiają one zdolność do akumulacji w tkankach organicznych (zwierzęcych, ludzkich i roślinnych). To ostatecznie prowadzi do koncentracji metali ciężkich w organizmie i niesie poważne skutki zdrowotne. Długa ekspozycja na te metale może skutkować trwałymi zmianami patologicznymi, a nawet może prowadzić do śmierci. Część metali ciężkich jest istotna dla prawidłowego funkcjonowania organizmu ludzkiego, który wchłania je jako mikroelementy. Niewielkie stężenie w organizmie takich metali jak Cu, Zn, Co, Se, Mo, Cr, V, Mn, Fe jest wręcz pożądane. Przy większym stężeniu stają się toksyczne w tym samym stopniu, co metale nie wspierające żadnych procesów biologicznych jak Pb, Be, Cd, Hg, As, Sb [1-3]. Toksyczny charakter metali pochodzących z bloku d, w tym również badanych w pracy, skłania do ciągłego poszukiwania metod umożliwiających wykrywanie oraz równocześnie oznaczanie substancji powodujących zanieczyszczenie środowiska przy coraz niższym zakresie stężeń.

2. Membrany wykonane z Al_2O_3

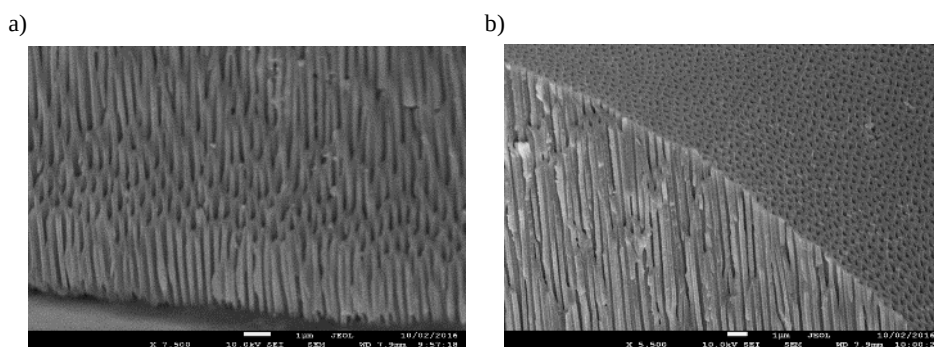
Struktura struktur tlenku glinu, w tym także porowatych, charakteryzuje się tym że na zewnętrznej stronie rozlokowane są grupy hydroksylowe, które wiążą się z atomami glinu. Grupy pod działaniem na przykład temperatury ulegają dehydratacji i powstaje układ posiadający zarówno centra kwasowe jak i centra zasadowe Lewisa (Rysunek 1).



Rysunek 1. Termiczna aktywacja centrów aktywnych na powierzchni porowatej tlenku glinu [Opracowanie własne na podstawie [4]]

¹ Tomasz.Wojtal@polsl.pl, Katedra Metalurgii Ekstrakcyjnej i Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Politechnika Śląska, <http://strona.polsl.pl/>

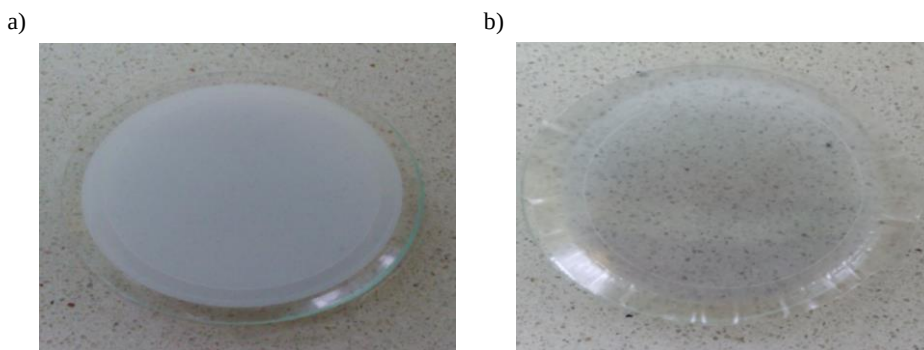
Aktywacja centrów aktywnych na powierzchni porowatej tlenku glinu skutkuje tym, że zyskuje on zdolności adsorpcyjne. Z łatwością wymienia grupy hydroksylowe na różnego rodzaju jony (inne grupy funkcyjne), w tym SH-, Cl-, PtCl₆²⁻ [4]. W badaniach nad doбором materiału adsorpcyjnego znaczący wpływ miało to, że tlenek glinu jest jedynym tlenkiem metalu dopuszczonym do stosowania wewnątrz organizmów ludzkich [5]. Jedną z najpopularniejszych metod prowadzących do otrzymywania nanoporowatej struktury Al₂O₃ jest anodowanie czystego metalu. Przy odpowiednim doborze parametrów procesu produkcji z łatwością można wpływać bezpośrednio na jego strukturę, która jest definiowana przez średnicę porów, odstęp między porami, porowatością i gęstością upakowania porów (Rysunek 2).



Rysunek 2. Zdjęcia SEM: a) przekroju poprzecznego kanalików porów, b) powierzchni porowatej membrany wykonanej z Al₂O₃[Opracowanie własne]

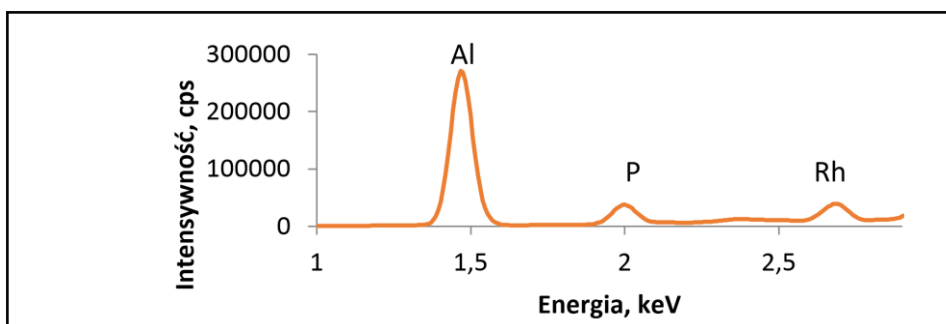
2.1. Modyfikacja membrany wykonanej z Al₂O₃

Pierwotnie, do procesu adsorpcji użyto Membran Anodisc firmy Anotek wykonanych z czystego nanoporowatego Al₂O₃ o średnicy 47 mm oraz rozmiarze porów 0,02 μm. Membrany te zmielono na drobny proszek, a następnie prowadzono proces sorpcji w roztworach wodnych jonów Pb(II), Co(II), Ni(II), As(III), Cr(III) oraz Cr(VI). W dalszym etapie eksperymentu podjęto próby modyfikacji wyżej wymienionych filtrów. Na powierzchni porowatej, zamierzano zaczepić grupy tiolowe zdolne do kompleksowania jonów metali. W tym celu przygotowano mieszaninę bezwodnego etanolu oraz odczynnika modyfikującego, którym był MPTMS w stosunku objętościowym 1 : 1. Mieszaninę tą nanoszono bezpośrednio na suche membrany. Następnie tak spreparowane filtry umieszczano na szalce Petriego, i pod przykryciem wygrzewano w piecu (100°C) przez 3 godziny. Po tym czasie odstawiano otrzymane membrany do ostygnięcia. Kończąc modyfikację można było dostrzec wyraźną zmianę powierzchni badanego materiału (Rysunek 3).

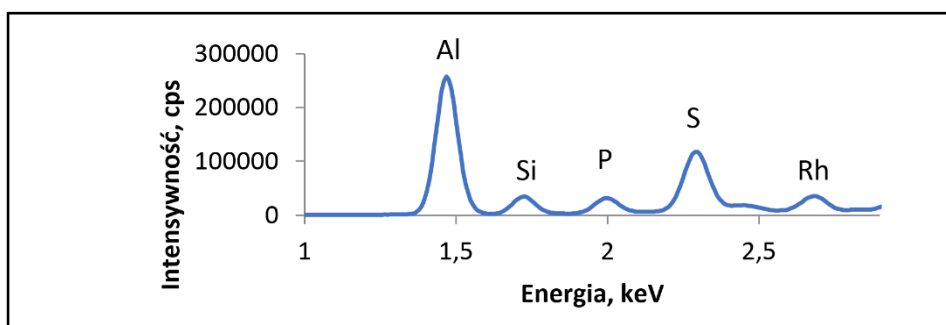


Rysunek 3. Makrofotografia membrany: a) Al_2O_3 przed modyfikacją, b) po modyfikacji [Opracowanie własne]

Otrzymane modyfikowane membrany badano za pomocą techniki fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF).



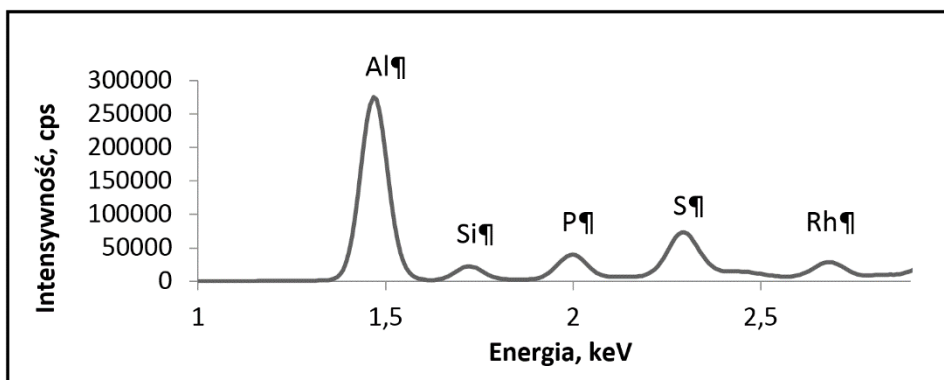
Rysunek 4. Widmo EDXRF membrany niemodyfikowanej [Opracowanie własne]



Rysunek 5. Widmo EDXRF membrany modyfikowanej [Opracowanie własne]

Analizując uzyskane widma (Rysunek 4 – 5) można zauważyć, że pojawiają się nowe linie, których nie obserwowano w widmie uzyskanym dla membrany niemodyfikowanej (Rysunek 4). Linia przy 1,7 keV to linia $K\alpha$ krzemu, natomiast linia przy 2,3 keV to linia $K\alpha$ siarki. Natężenie promieniowania charakterystycznego siarki jest duże, i rośnie wraz ze spadkiem natężenia

promieniowania charakterystycznego glinu. To nasuwa wniosek, iż modyfikacja okazała się skuteczna. W celu sprawdzenia, czy modyfikacja jest trwała zanurzano modyfikowane membrany w zlewce (50 ml) zawierającej 25 ml wody destylowanej. Zlewki umieszczano na płycie grzewczej i doprowadzano wodę do wrzenia (100°C). Membrany były gotowane przez 1 godzinę. Następnie je wyciągnięto i osuszono. W kolejnym kroku, suche filtry umieszczano w zlewkach (50 ml), do których wprowadzano 25 ml wody destylowanej. Próbkę umieszczano w łaźni ultradźwiękowej na 30 minut. Po tym czasie membrany wyjmowano z wody i suszono w piecu w temperaturze 100°C . Tak przygotowane membrany ponownie analizowano za pomocą spektrometru EDXRF.



Rysunek 6. Widmo EDXRF membrany modyfikowanej wygrzewanej w piecu przez 3h, gotowanej w wodzie przez 1h i moczonej na łaźni ultradźwiękowej przez 30 minut [Opracowanie własne]

Porównując otrzymane widma EDXRF (Rysunek 5 - 6) można dostrzec spadek natężenia linii krzemu oraz siarki. Modyfikowane membrany okazały się trwałe pomimo, że zawartość tych pierwiastków po gotowaniu w wodzie oraz po kąpieli na łaźni ultradźwiękowej zmalała. Pozostałe grupy tiolowe stanowiły wystarczającą ilość, aby można było stwierdzić, że modyfikacja była skuteczna. Pozwalała ona również na dalszą pracę na uzyskanych filtrach.

3. Wpływ pH na proces adsorpcji

Wiadomo, że wartość pH jest ważnym parametrem, który wpływa na sprawność procesu adsorpcji na materiałach tlenkowych w środowisku wodnym. W literaturze najczęściej wskazuje się zakres $\text{pH} = 4 - 6$ jako wystarczający dla procesu stosowanego dla adsorbentów naturalnych. W takim środowisku dla większości badanych materiałów uzyskuje się zadawalające efekty sorpcyjne. Należy jednak podkreślić, że wartość optymalnego pH dla procesu jest uzależniona od tego, jakie jony zostały wprowadzone do roztworu. Wpływ pH objaśnia się na podstawie ładunku powierzchniowego sorbentu, który determinowany jest obecnością odpowiedniej grupy funkcyjnej. Maksymalne wartości adsorpcji dla danego jonu uzyskiwane są w tzw. punkcie

ZPC (ang. Zero Point of Charge) (pH_{zpc}). Roztwory o pH poniżej wartości pH_{zpc} wpływają na powierzchnię adsorbentu tak, że jest ona naładowana dodatnio, zaś powyżej pH_{zpc} ujemnie. Dodatni ładunek może być spowodowany obecnością zasadowych grup funkcyjnych, które na skutek protonowania tworzą barierę uniemożliwiającą przedostanie się do powierzchni sorbującej kationów. Powyżej pH_{zpc} powstający ładunek ujemny powierzchni adsorbentu może wynikać z jonizacji kwasowych grup funkcyjnych.

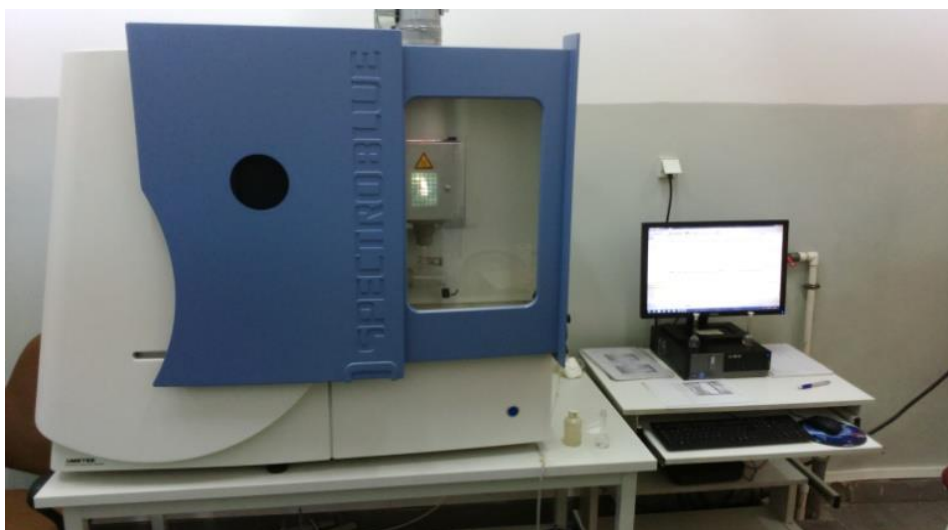
Skutkuje to elektrostatycznym przyciągnięciem przez powierzchnię kationów adsorbentu. Znaczne obniżenie pH może negatywnie wpłynąć na proces adsorpcji. Obecność jonów OH^- determinujących zwiększenie wartości pH roztworu wpływa również na zmniejszenie stężenia jonów H^+ , które mogą stanowić konkurencję dla kationów adsorbentu [6 - 7]. Poza ładunkiem powierzchniowym na pH wpływa również jakość i ilość form jonowych występujących w badanym roztworze. Metale w roztworach kwaśnych ($6 > \text{pH}$) przybierają postać przede wszystkim kationową. Podwyższenie pH roztworu ($6 < \text{pH}$) powoduje, że metale zaczynają tworzyć jony kompleksów hydroksylowych, a następnie strącane są w postaci wodorotlenków metali [8].

3.1. Badanie wpływu pH na proces adsorpcji

W celu zbadania wpływu pH na adsorpcję przygotowano w temperaturze pokojowej serię roztworów zawierających 250 ppb wybranych jonów metali. Następnie wprowadzano ustaloną ilość tlenku glinu (10 mg) w postaci sproszkowanych membran nanoporowatych. W przygotowanych roztworach umieszczono niewielki dipol. Zlewki były kolejno umieszczane na mieszadle magnetycznym. Wprowadzano elektrodę pH-metru. Za pomocą roztworów NaOH oraz HNO_3 o odpowiednim stężeniu molowym ustalono wartość pH od 1 do 10. Dalej zlewki umieszczane były na płycie magnetycznej na czas 3 godzin. Po upływie tego czasu przesączano roztwory na sączkach celulozowych. Każdy przesącz zbierany był do plastikowej próbówki (50 mL). Pomiar stężenia analitu po zakończonym procesie adsorpcji prowadzono za pomocą spektrometru ICP OES (Rysunek 7). Uzyskane wyniki stężeń przeliczano zgodnie ze wzorem na procentowy odzysk analitu (1).

$$\text{Odzysk} = \frac{c_a - X}{c_0} \quad [\%] \quad (1)$$

gdzie: c_a – ilość analitu dodana do próbki, c_0 – znana (całkowita) ilość analitu, X – ilość analitu w próbce ślepej



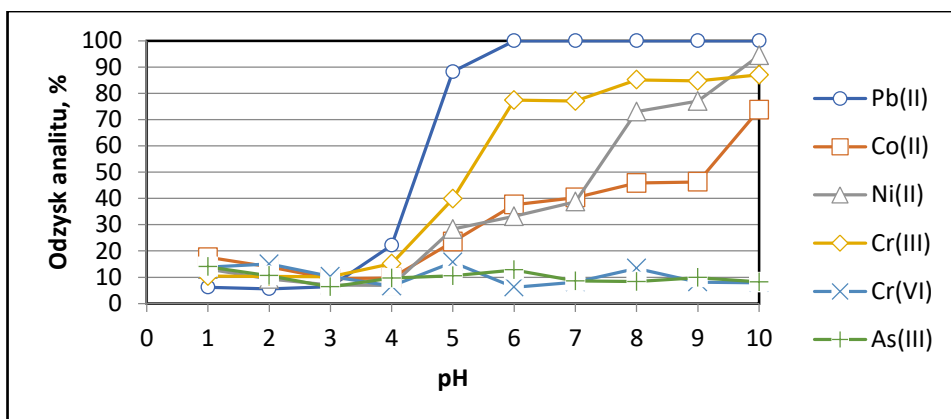
Rysunek 7. Spektrometr ICP-OES SPECTROBLUE firmy Spectro [Opracowanie własne]

4. Wyniki

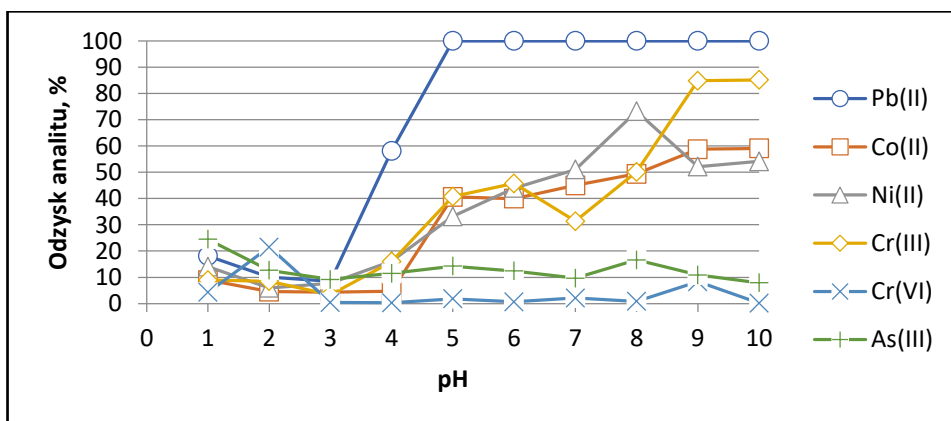
Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują na odmienne powinowactwo badanych adsorbentów do zastosowanego adsorbenta (Rysunek 8 – 9).

Porównanie uzyskanych wyników (Rysunek 8 – 9) wskazuje na to, że jony metali ciężkich wykazują odmienne tendencje sorpcyjne w badanym procesie adsorpcji. Jony metali jako kationy dużo lepiej sorbuje się na zastosowanym adsorbencie niż jony w postaci anionów. Zależność tego typu najlepiej obrazują zastosowane jony chromu(III) oraz chromu(VI). Adsorpcja jonów chromu(III) jest najskuteczniejsza dla zakresu pH = 6 – 10 (odzysk 77 – 87%). Natomiast odzysk dla chromu(VI) jest nieduży w całym badanym zakresie pH (odzysk 6 – 15%). Powodem takich różnic w adsorpcji może być to, że jony chromu(III) w pH = 6 przybierają postać kationową $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ oraz $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, natomiast chrom(VI) pozostaje cały czas w formie anionowej $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , CrO_4^{2-} .

Badany adsorbent wykazuje wysoką zdolność sorpcyjną dla jonów niklu(II) oraz kobaltu(II) w roztworach alkalicznych (pH = 9 – 10), gdzie odzysk analitu wynosił 70 – 90%. Modyfikacja struktury porowatego tlenku glinu grupami tiolowymi nie przyniosła oczekiwanych rezultatów. Proces adsorpcji został jedynie poprawiony dla jonów ołowiu(II), gdzie odzysk w przypadku membran niemodyfikowanych występuje na poziomie 100 % już w pH = 6 (Rysunek 8), zaś w przypadku membran modyfikowanych już w pH = 5 (Rysunek 9).



Rysunek 8. Wykres przedstawiający odzysk jonów metali ciężkich po adsorpcji na nanoporowatym tlenku glinu niemodyfikowanym [Opracowanie własne]



Rysunek 9. Wykres przedstawiający odzysk jonów metali ciężkich po adsorpcji na nanoporowatym tlenku glinu modyfikowanym grupami tiolowymi [Opracowanie własne]

Literatura

1. Piotrowski J. K., Podstawy toksykologii, WNT, Warszawa, 2008.
2. Kabata-Pendias A., Pendias H., Biogeochemia pierwiastków śladowych, PWN, Warszawa, 1999.
3. Sokolskii D. V., Vozdvizhenskii V. F., Kuanyshev A. Sh., Kobets A.V., Acetaldehyde adsorption on aluminium oxide, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 5 (2) (1976), 163-168.
4. Łodziana Z., Właściwości tlenku glinu na podstawie obliczeń komputerowych, PAN Instytut Fizyki Jądrowej, Raport nr 1949/PS, Kraków, 2004.
5. Brzózka A., Elektrochemiczna metoda otrzymywania nanodrutów w matrycach Al₂O₃ oraz ich zastosowanie, AGH Wydział Metali Niezależnych Katedra Fizykochemii i Metalurgii Metali niezależnych, Kraków, 2013.
6. Hu J., Tong Z., Hu Z., Chen G., Chen T., Adsorption of roxarsone from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes, Jurnal of Colloid and Interace Science, 377 (2012), 355-361.

-
7. Meena A.K., Kadirvelu K., Mishraa G.K., Rajagopal C., Nagar P.N., Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk, *Journal of Hazardous Materials*, 150 (2008), 619-625.
 8. J. Lach, Adsorpcja z roztworów wodnych różnych form chromu, *Inżynieria i Ochrona środowiska*, 16 (3) (2013), 397-403.

Adsorpcja jonów metali ciężkich na nanoporowatym tlenku glinu

Słowa kluczowe: Metale ciężkie, Tlenek glinu, Spektrometria ICP OES, Adsorpcja, Membrana Anodisc

Streszczenie: Współczesne metody spektroskopowe i elektrochemiczne nie zawsze pozwalają na oznaczanie pierwiastków toksycznych w bardzo niskim zakresie stężeń. Z tego powodu konieczne jest zastosowanie technik zateżniania analitów. Jedną z najczęściej stosowanych technik wzbogacania jest ekstrakcja do fazy stałej. W pracy przebadano możliwość adsorpcji jonów wybranych metali ciężkich na nanoporowatym tlenku glinu. Przeprowadzono odpowiednią modyfikację tlenku glinu z wykorzystaniem (3-mercaptopropyl) trimetoksylanu (MPTMS) mającą na celu wprowadzenie grup tiolowych zdolnych do kompleksowania jonów metali. Przebadano wpływ środowiska reakcji na proces adsorpcji.

Adsorption of heavy metal ions on nanoporous alumina

Keywords: Heavy metals, Alumina, ICP OES Spectrometry, Adsorption, Anodisc membrane

Abstract: Modern spectroscopic and electrochemical methods do not always allow the determination of toxic elements in a very low concentration range. For this reason, it is necessary to use analytical concentration techniques. One of the most frequently used enrichment techniques is solid phase extraction. The paper investigated the possibility of ion adsorption of selected heavy metals on nanoporous alumina. An appropriate modification of aluminum oxide was carried out using (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS) to introduce thiol groups capable of complexing metal ions. The influence of the reaction medium on the adsorption process was tested.

Piotr Olesik¹, Elwira Czerska², Radosław Lisiecki³

Analiza parametrów optycznych szkieł tlenofluorkowych oraz szkło-ceramiki tlenofluorkowej metodą Judd-ofelt'a

1. Wprowadzenie

Światłowodowe wzmacniacze optyczne domieszkowane jonami erbu (EDFA) są kluczowym elementem długodystansowych linii światłowodowych. Jednak jony domieszki lepiej zachowują się w matrycach fluorkowych niż powszechnie stosowanych szklanych matrycach tlenowych. Inne otoczenia znacząco może obniżać częstość występowania zjawiska przejść bezpromienistych [1]. Z tego powodu szczególnie bada się tlenofluorkowe materiały szkło-ceramiczne łączące w sobie korzystne właściwości szkła i ceramiki. Ponadto transparentna szkło-ceramika wykazuje korzystne właściwości tj. możliwość domieszkowania większą ilością aktywnych pierwiastków (np. Er, Yb, Nd) czy relatywnie niską energią fononów. Dodatkowo domieszki RE mają większą tendencję do lokowania się w fazie krystalicznej niż matrycy szklanej, co sprzyja wysokim wartościom emisji [2]. Przeprowadzone badania pokazują znaczący wzrost intensywności emisji ok. 1550 nm, ale także efektów up-conversion (przejścia $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ oraz $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) [3,4].

W celu oceny właściwości optycznych stosuje się teorię Judd-Ofelt'a opracowaną w latach 60-tych. Pozwala ona na ocenę właściwości emisyjnych (np. prawdopodobieństwo przejść promienistych, siłę oscylatora przejścia, współczynnik rozgałęzienia luminescencji, czas życia stanów wzbudzonych) na podstawie eksperymentalnych widm absorpcji. Kluczowym elementem tej teorii jest wyznaczanie parametrów intensywności Ω_i , które pośrednio służą do obliczenia powyższych własności [5,6]. Teoria pierwotnie służyła do opisu materiałów z jedną domieszką (np. Pr^{3+} lub Er^{3+}), ale z sukcesem można stosować ją dla materiałów współdomieszkowanych np. jonami erbu oraz iterbu [7]. W tej pracy, korzystając z teorii Judd-Ofelt'a sprawdzono wpływ dewitryfikacji na czas życia stanu wzbudzonego $^4I_{13/2}$ w szkło-ceramicie zawierającej nanokryształy CaF_2 . Wyniki obliczeń skonfrontowano z eksperymentalnie otrzymanymi wartościami, w celu sprawdzenia trafności teorii dla badanego materiału.

¹ Piotr.Olesik@polsl.pl, RM3, Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Politechnika Śląska,

² Elwira.Czerska@polsl.pl, RM3, Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Politechnika Śląska,
<https://iim.polsl.pl/pracownicy/details/122>

³ r.lisiecki@int.pan.wroc.pl, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, PAN,

2. Metodyka badań

Materiałem do badań były próbki szklane oraz szkło-ceramiczne ze szkła tlenofluorkowego o składzie chemicznym wyrażonym w % molowych: $48\text{SiO}_2\text{-}11\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{O}\text{-}10\text{CaO}\text{-}10\text{PbO}\text{-}13.2\text{PbF}_2\text{-}0.2\text{ErF}_3\text{-}0.6\text{YbF}_3$. Szkło otrzymywane było z surowców proszkowych o wysokiej czystości (Sigma-Aldrich, Tabela 1), a następnie topione w temperaturze 1460°C w atmosferze powietrza. W celu otrzymania szkło-ceramikę próbki wygrzewano w temperaturze 760°C przez 30 min ze swobodnym chłodzeniem.

Tabela 1. Proszki użyte do wytopu szkła

Powder Purity [%]	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	CaO	PbO	PbF ₂	YbF ₃	ErF ₃
	99,5	99,99	99,9999	99,9	99,9	99,99	99,99	99,99

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [8]]

Widma absorpcji wykonano przy zastosowaniu spektrofotometru w zakresie 350-2000 nm dla preformy szklanej i 300-1200 nm dla szkło-ceramik. Otrzymane wyniki pozwoliły na wyznaczenie czasu życia stanów wzbudzonych metodą Judd-Ofelt'a z użyciem przedstawionej poniżej procedury (Rysunek 1). Obliczenia przeprowadzono dla przejść występujących w erbie. Na podstawie otrzymanych krzywych wyznaczono eksperymentalną siłę oscylatora przejścia dla emisji (1). Następnie korzystając z trzech różnych metod optymalizacyjnych wyznaczono parametry Judd-Ofelt'a Ω_t ($t=2,4,6$). Znając je wyznaczono teoretyczną siłę oscylatora przejścia dla emisji (2). Ze względu na widoczne różnice w metodach wyznaczania parametrów Ω_t wyniki porównano statystycznie, aby wybrać metodę, która najlepiej opisuje badany materiał. Skorzystano z testu Friedmana, którego wyniki były podstawą do wytypowania parametrów Judd-Ofelt'a użytych do wyznaczenia prawdopodobieństwa przejść promienistych A_r (3) oraz czasu życia stanów wzbudzonych τ_{rad} (4). Obliczenia τ_{rad} przeprowadzono dla długości fali 1550 nm (przejście $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$). Przeprowadzono również badania krzywych zaniku luminescencji w celu zbadania faktycznego czasu życia stanu wzbudzonego $^4\text{I}_{13/2}$. Badania wykonano za pomocą Continuum Surelite I optical parametric oscillator (OPO) z pompowaniem trzecią harmoniczną lasera Nd:YAG.

$$f_{\text{exp}} = \frac{4.32 \cdot 10^{-9}}{LC} \int \alpha(v) dv \quad (1)$$

Gdzie: L – długość próbki [cm], C – stężenie domieszki Er^{3+} [cm^{-3}], α – współczynnik absorpcji

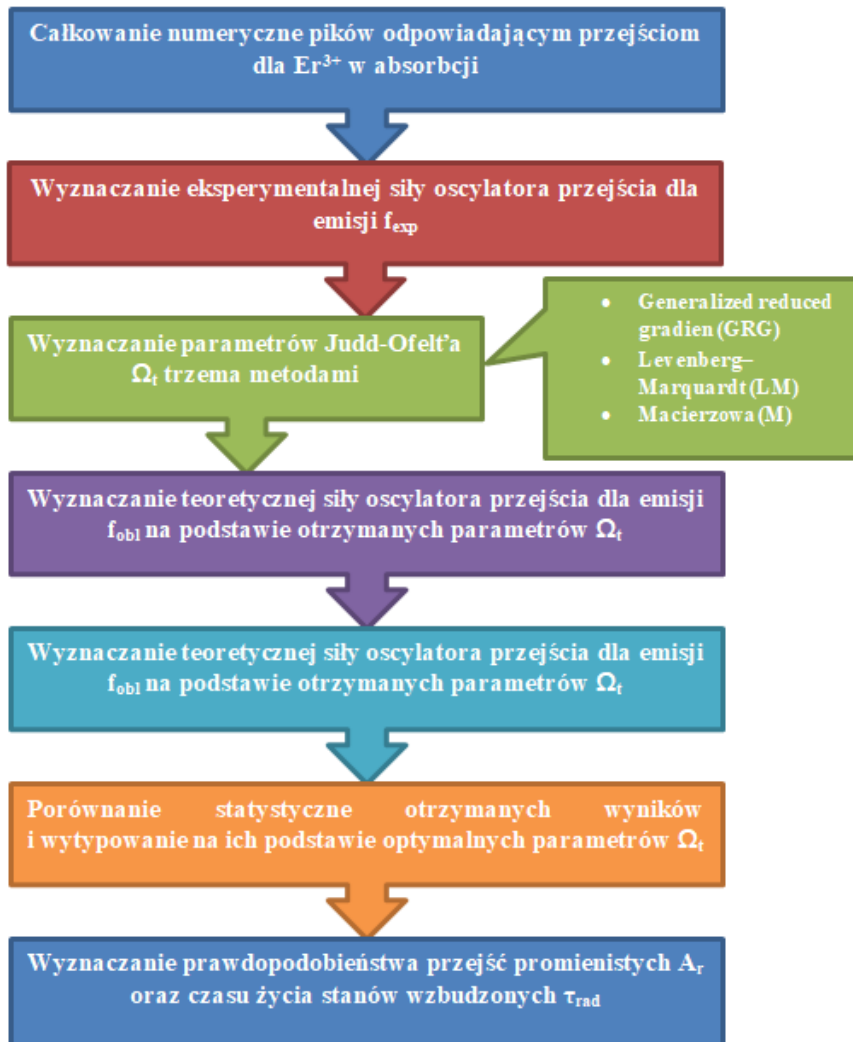
$$f_{\text{obl}} = \frac{8\pi^2 m_e c}{3h\lambda(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{t=2,4,6} |U^t|^2 \Omega_t \quad (2)$$

Gdzie: m_e - masa elektronu [g], c - prędkość światła [cm/s], h - stała planka [g*cm²/s], λ - długość fali [cm], J - multipletowość, n - współczynnika załamania światła, $|U^{(0)}|^2$ - zredukowany element macierzowy

$$A_r = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{t=2,4,6} |U^t|^2 \Omega_t \quad (3)$$

Gdzie: e - ładunek elektronu [g*cm³*s⁻²]

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_r} \quad (4)$$

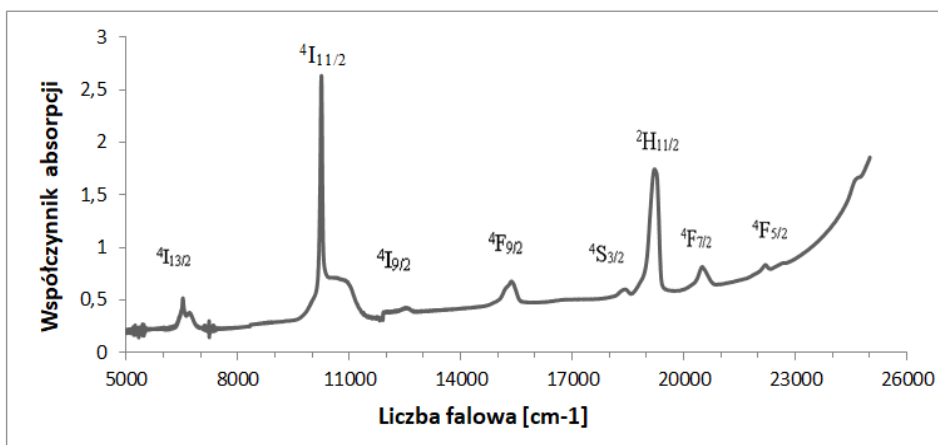


Rysunek 1. Przebieg procedury zastosowanej do obliczeń Judd-Ofelt'a [Opracowanie własne]

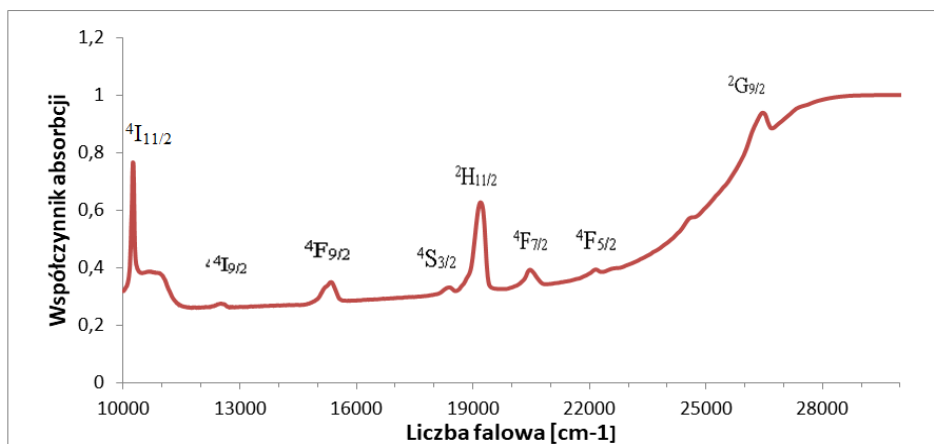
3. Wyniki

3.1. Obliczenia Judd-Ofelt'a

Otrzymane widma absorpcji przedstawiono poniżej (Rysunek 2 i 3). Zaobserwowano przejścia odpowiadające jonowi Er^{3+} ($^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^2\text{G}_{9/2}$) oraz znaczną absorpcję przy ok. 980 nm (10^4 cm^{-1}) spowodowaną obecnością jonów Yb^{3+} ($^4\text{I}_{11/2}$). Otrzymane widma absorpcji dla szkła i szkło-ceramiki wykorzystano do obliczeń Judd-Ofelt'a. Piki odpowiadające poszczególnym przejściom zostały scałkowane numerycznie. Do obliczeń nie brano pod uwagę przejścia $^4\text{I}_{11/2}$, który jest sumarycznym pikiem absorpcji erbu oraz iterbu. Poniżej przedstawiono wyniki obliczeń wszystkimi trzema metodami oraz wyznaczone parametry Judd-Ofelt'a dla szkła i szkło-ceramiki (Tabela 1, Tabela 2, Tabela 3).



Rysunek 2. Widmo absorpcji dla próbki szklanej [Opracowanie własne]



Rysunek 3. Widmo absorpcji dla próbki szkło-ceramicznej [Opracowanie własne]

Tabela 1. Wyniki obliczeń teoretycznej siły oscylatora przejścia dla emisji f_{obl} dla szkła

Przejście ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow$	Energia [cm ⁻¹]	Długość fali [nm]	Siła oscylatora $P \times 10^{-6}$			
			Eksp	GRG	LM	M
${}^4\text{I}_{13/2}$	6600	1515	7.93	4.44	6.04	4.97
${}^4\text{I}_{9/2}$	12256	816	1.35	1.89	1.64	1.35
${}^4\text{F}_{9/2}$	15294	654	9.58	9.58	9.79	8.06
${}^4\text{S}_{3/2}$	18379	544	1.11	1.48	2.20	1.81
${}^2\text{H}_{11/2}$	19174	522	41.93	41.93	44.55	36.67
${}^4\text{F}_{7/2}$	20479	488	7.25	7.25	9.15	7.53
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$	22169	451	0.63	1.03	1.53	1.25

Źródło: [Opracowanie własne]

Tabela 2. Wyniki obliczeń teoretycznej siły oscylatora przejścia dla emisji f_{obl} dla szkło-ceramiki

Przejście ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow$	Energia [cm ⁻¹]	Długość fali [nm]	Siła oscylatora $P \times 10^{-6}$			
			Eksp	GRG	LM	M
${}^4\text{I}_{9/2}$	12515	799	0.54	0.99	1.00	0.82
${}^4\text{F}_{9/2}$	15337	652	4.88	4.88	5.04	4.15
${}^4\text{S}_{3/2}$	18348	545	0.73	0.67	0.76	0.62
${}^2\text{H}_{11/2}$	19193	521	17.96	17.96	19.08	15.70
${}^4\text{F}_{7/2}$	20449	489	3.49	3.49	3.77	3.10
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$	22123	452	0.44	0.46	0.52	0.43

Źródło: [Opracowanie własne]

Tabela 3. Parametry intensywności Judd-Ofelt'a wyznaczone różnymi metodami

	Szkło			Szkło-ceramika		
	GRG	LM	M	GRG	LM	M
Ω_2	2.68E-19	2.94E-19	2.41E-19	1.09E-19	1.17E-19	9.69E-20
Ω_4	9.06E-20	7.71E-20	6.34E-20	4.78E-20	4.80E-20	3.95E-20
Ω_6	3.87E-20	5.76E-20	4.74E-20	1.77E-20	1.99E-20	1.64E-20

Źródło: [Opracowanie własne]

Analizując wyniki zaobserwowano, że między metodami występują znaczne różnice (Tabela 4). Zarówno dla szkła jak i szkło-ceramiki, najmniejszym błędem sumarycznym cechuje się metoda GRG, a największym metoda macierzowa. Stwierdzono, że w przypadku przejścia ${}^4I_{9/2}$ dla szkło-ceramiki występują znaczne odchylenia od wartości eksperymentalnej, jednak w przypadku pozostałych przejść błędy jednostkowe są względnie niskie. W przypadku szkła, największe odchylenia od wyników eksperymentalnych wykazuje metoda LM (przejścia ${}^4S_{3/2}$ oraz ${}^4F_{3/2}$, ${}^4F_{5/2}$). Dla metody GRG widać, że wartości siły oscylatora pokrywają się z wartościami f_{exp} (przejścia ${}^4F_{9/2}$, ${}^2H_{11/2}$ oraz ${}^4F_{7/2}$).

Tabela 4. Błędy wyznaczenia wartości f_{obl} trzema metodami względem wartości f_{exp}

Przejście ${}^4I_{15/2} \rightarrow$	Błąd względny jednostkowy					
	Szkło			Szkło-ceramika		
	GRG	LM	M	GRG	LM	M
${}^4I_{13/2}$	44%	24%	37%			
${}^4I_{9/2}$	40%	21%	0%	82%	84%	51%
${}^4F_{9/2}$	0%	2%	16%	0%	3%	15%
${}^4S_{3/2}$	34%	99%	64%	8%	4%	14%
${}^2H_{11/2}$	0%	6%	13%	0%	6%	13%
${}^4F_{7/2}$	0%	26%	4%	0%	8%	11%
${}^4F_{3/2}$ ${}^4F_{5/2}$	62%	141%	98%	6%	20%	2%
	7%	13%	16%	2%	8%	13%

Źródło: [Opracowanie własne]

3.2. Test Friedmana

W celu ostatecznego wytypowania odpowiedniej metody wyznaczania parametrów Ω_t za pomocą testu rang Friedmana porównano ze sobą statystycznie metody. Przyjęto następujące hipotezy:

- H_0 : Nie ma istotnej różnicy między metodami; $p > \alpha$,
- H_1 : Istnieje istotna różnica między metodami; $p \leq \alpha$.

W celu weryfikacji hipotez wyznaczono na podstawie wyżej uzyskanych wyników wartość statystyki F korzystając ze wzoru (5). Przyjęto poziom istotności $\alpha=0,05$.

$$F_r = \frac{12}{nk(k+1)} \sum_{j=1}^k R_j^2 - 3n(k+1) \quad (5)$$

Gdzie: n – liczba rozważanych przejść (liczebność próby), k – liczba prób (4); R_j – średnia ranga dla próby.

W wyniku obliczeń otrzymano wartość F_r dla szkła równą 8,48, a dla szkło-ceramiki $F_r=14,6$. Na ich podstawie odczytano [9] wartość prawdopodobieństwa $p=0,032837$ dla szkła i $p=0,000225$ dla szkło-ceramiki. Ponieważ

prawdopodobieństwo wystąpienia statystyki F_r jest niższe niż założony poziom istotności odrzucono hipotezę zerową. Oznacza to, że w obu przypadkach między metodami istnieje statystycznie istotna różnica, jak się spodziewano.

W celu określenia, która metoda najmniej różni się od wyników eksperymentalnych skorzystano z porównań wielokrotnych. Korzystając ze statystyki u obliczonej ze wzoru (6), wyznaczono zmodyfikowaną wartość prawdopodobieństwa na p_{zm} (Tabela 5 i 6).

$$u = \frac{|\bar{R}_v - \bar{R}_w|}{\sqrt{\frac{k(k+1)}{6n}}} \quad (6)$$

Gdzie: $\bar{R}_v$ – średnia ranga dla wartości eksperymentalnej, $\bar{R}_w$ – średnia ranga dla metody.

Tabela 5. Wartości p_{zm} dla wyników ze szkła

p_{zm}	Eksp.	GRG	LM	M
Eksp.				
GRG	1,0000			
LM	0,0389	0,1153		
M	1,0000	1,0000	0,0389	

Źródło: [Opracowanie własne]

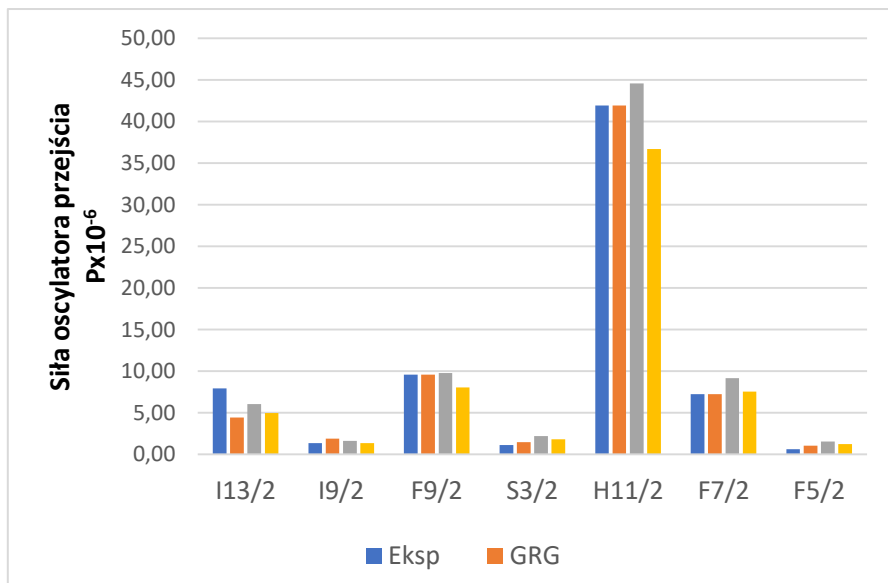
Tabela 6. Wartości p_{zm} dla wyników ze szkło-ceramiki

p_{zm}	Eksp.	GRG	LM	M
Eksp.				
GRG	1,0000			
LM	0,0760	0,1325		
M	0,3525	0,2209	0,0004	

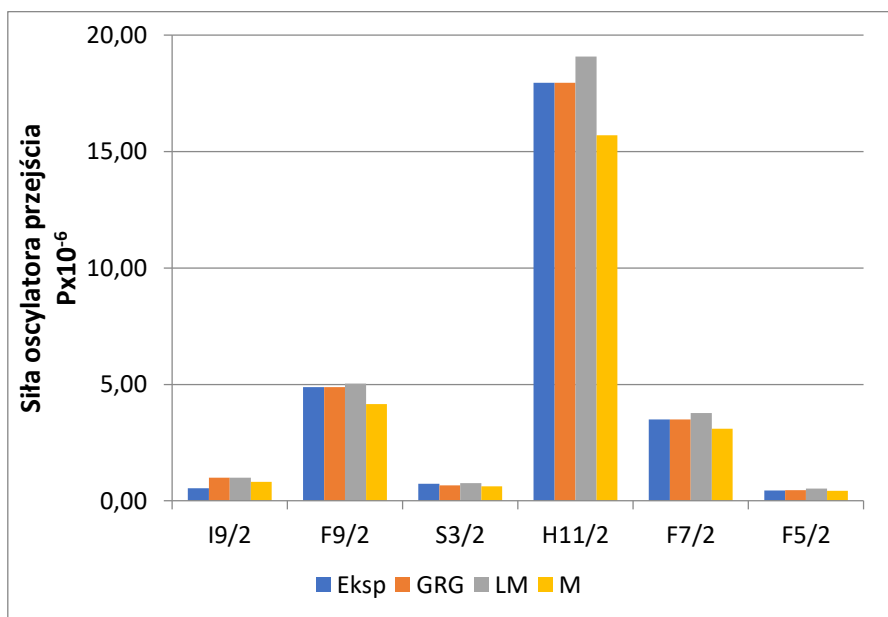
Źródło: [Opracowanie własne]

Na podstawie wyników stwierdzono, że w obu przypadkach najmniejszą różnicę widać między wynikami eksperymentu, a metodą GRG. Natomiast najbardziej odstaje metoda LM. W przypadku szkła do opisu materiału można również zastosować metodę M, która istotnie różni się tylko od metody Levenberg–Marquardt. Natomiast w szkło-ceramice żadna z metod nie różni się

istotnie od wyników eksperymentu ($p_{zm} > \alpha$), jednak metoda GRG ma najsilniejszą korelację, a metoda LM najsłabszą. Potwierdza to również zestawienie wyników na wykresie (Rysunek 4 i 5), gdzie zaobserwowano tendencję metody LM do zawyżania wartości f_{obl} .



Rysunek 4. Zestawienie wyników wyznaczania siły oscylatora dla szkła [Opracowanie własne]



Rysunek 5. Zestawienie wyników wyznaczania siły oscylatora dla szkło-ceramiki [Opracowanie własne]

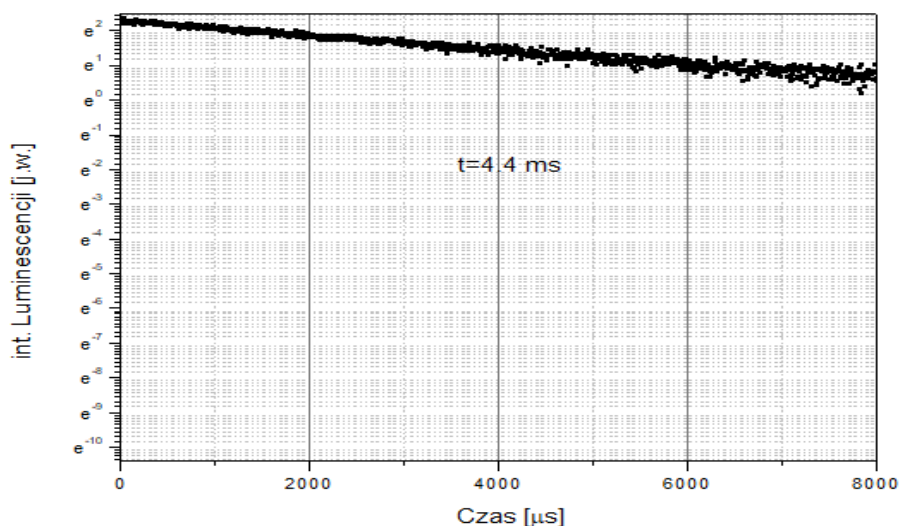
3.3. Prawdopodobieństwo przejścia A_r i czas życia stanu wzbudzonego τ_{rad}

Na podstawie powyższej analizy wybrano parametry Ω_t uzyskane metodą GRG do obliczeń prawdopodobieństwa przejść promienistych A_r oraz czasu życia stanu ${}^4I_{13/2}$. Wyniki obliczeń przedstawiono poniżej (Tabela 7). Stwierdzono ponad dwukrotny wzrost czasu życia po dewitryfikacji szkła. W celu potwierdzenia obliczeń analizowano również krzywe zaniku luminescencji (Rysunek 6 i 7).

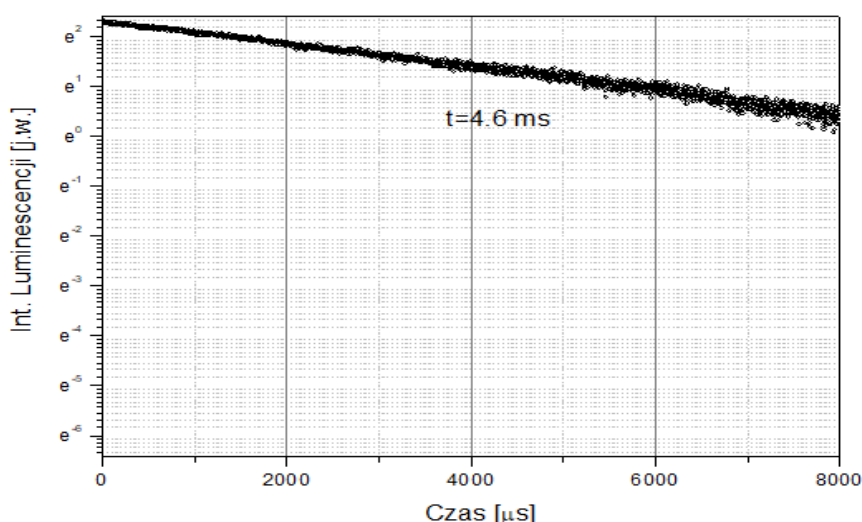
Tabela 7. Prawdopodobieństwo przejścia oraz czas życia stanu ${}^4I_{13/2}$

	Ω_2	Ω_4	Ω_6	$A_r [s^{-1}]$	$\tau_{rad} [ms]$
Szkło 0.2Er0.6Yb	2.68E-19	9.06E-20	3.87E-20	354.34	2.82
Szkło-ceramika 0.2Er0.6Yb	1.09E-19	4.78E-20	1.77E-20	163.93	6.10

Źródło: [Opracowanie własne]



Rysunek 6. Krzywa zaniku luminescencji dla szkła [Opracowanie własne]



Rysunek 6. Krzywa zaniku luminescencji dla szkło-ceramiki [Opracowanie własne]

Eksperymentalne krzywe potwierdziły wzrost czasu życia po dewitryfikacji, jednak był on znacznie mniejszy (ok. 5%). Taka różnica między wynikami obliczeń oraz eksperymentalnymi wynika przede wszystkim z obecności iterbu, który ma znaczący wpływ na emisję 1550 nm w erbie, co stwierdzono wcześniej. Wpływ również miało pominięcie w obliczeniach sumarycznego pików absorpcji dla obu domieszek odpowiadającemu przejściu ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$.

4. Podsumowanie

Z przeprowadzonego testu statystycznego wywnioskować można, metoda GRG najlepiej nadaje się do wyznaczania parametrów Judd-Ofelt'a. Korzystając z niej wyznaczono czas życia stanów zbudzonych. Obliczenia teorii Judd-Ofelt'a dla eksperymentalnych widm absorpcji wykazały wzrost czasu życia τ_{rad} szkło-ceramiki (6,10 ms) wobec preformy szklistej (2,82 ms), co z punktu widzenia emisji wymuszonej jest zjawiskiem korzystnym. Jednakże, wyniki krzywych zaniku luminescencji wskazują, że faktyczny czas życia istotnie różni się od obliczonego (4,20 ms dla szkła i 4,60 ms dla szkło-ceramiki). Mimo, to potwierdzono wzrost czasu życia po procesie dewitryfikacji. Niewielki wzrost eksperymentalnego czasu życia dla szkło-ceramiki wobec obliczonego metodą Judd-Ofelt'a może wynikać z nieuwzględnienia w teorii przejść bezpromienistych.

Literatura

1. Bartolo B. D.: Spectroscopy and Radiationless Deactivation, Springer, Boston, 1980.

2. Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I.: Transparent oxyfluoride glass ceramic, *Journal of Fluorine Chemistry*, Issue 172 str. 22-50, 2015.
3. Daqin C., Yuansheng W., Yunlong Y., En M.: Improvement of Er^{3+} emissions in oxyfluoride glass ceramic nano-composite by thermal treatment, *Journal of Solid State Chemistry*, Issue 179, str. 1445-1452, 2006.
4. Lisiecki R., Czerska E., Żelechower M., Swadźba R., Ryba-Rymanowski W.: Oxyfluoride silicate glasses and glass-ceramics doped with erbium and ytterbium – An examination of luminescence properties and up-conversion phenomena, *Materials & Design*, Issue 126, str. 174-182, 2017.
5. Judd B. R.: Optical absorption Intensities of Rare-Earth Ions, *Physical Review*, Volume 127, 1962.
6. Ofelt G. S.: Intensities of Crystal Spectra of RareEarth Ions, *Journal of Chemical Physics*, Volume 37, 1962.
7. Huang P., Daqin C., Yunlong Y., Yuansheng W.: Judd-Ofelt analyses and luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped transparent glass-ceramic containing NaYF_4 nanocrystals, *Journal of Alloys and Compounds*, Issue 490, str. 74-77, 2010.
8. <https://www.sigmaaldrich.com/poland.html> [20.07.2018 r.].
9. Maliński M.: Wybrane zagadnienia statystyki matematycznej w Excelu i pakiecie Statistica, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2015.

Analiza parametrów optycznych szkieł tlenofluorkowych oraz szkło-ceramiki tlenofluorkowej metodą Judd-ofelt'a

Słowa kluczowe: Szkło-ceramika, Laser włóknowy, Wzmacniacze optyczne, Szkła tlenofluorkowe

Streszczenie: Przedmiotem badań było określenie wpływu dewitryfikacji na czas życia stanu ${}^4I_{13/2}$ w szkło-ceramice tlenofluorkowej o składzie (% molowe): 48SiO₂-11Al₂O₃-7Na₂O-10CaO-10PbO-13.2PbF₂-0.2ErF₃-0.6YbF₃. Próbki szklane zostały wytopione z surowców proszkowych o wysokiej czystości. W celu otrzymania szkło-ceramiki próbki wygrzewano w 760°C/30min. Czas życia został wyznaczony na podstawie widm absorpcji używając teorii Judd-Ofelt'a. Ze względu na możliwość wyznaczenia pośrednich parametrów Judd-Ofelt'a Ω_t różnymi sposobami, sprawdzono i porównano statystycznie trzy metody ich obliczania (metoda GRG, LM oraz macierzowa). Uzyskano znaczne różnice w wynikach pomiędzy metodami, a najdokładniejsza okazała się metoda GRG. Następnie, wyznaczono czasy życia stanu ${}^4I_{13/2}$ w szkłe i szkło-ceramice. Na podstawie obliczeń, stwierdzono znaczący wzrost czasu życia po dewitryfikacji szkła. Wyniki te porównano z uzyskanymi za pomocą krzywych zaniku luminescencji eksperymentalnymi wartościami czasu życia. Badanie wykazało jedynie nieznaczny wzrost τ_{rad} po dewitryfikacji.

Oxyfluoride glass-ceramic's optical parameters analysis using Judd-Ofelt method

Keywords: Glass-ceramic, Fiber laser, Optical amplifiers, oxyfluoride glass.

Abstract: The subject of the research was to determine the devitrification influence on excited state lifetime (particularly state ${}^4I_{13/2}$) in oxyfluoride glass-ceramic with the composition (mol%): 48SiO₂-11Al₂O₃-7Na₂O-10CaO-10PbO-13.2PbF₂-0.2ErF₃-0.6YbF₃. Glass samples have been melted from high purity powder raw materials. In order to obtain glass-ceramics, the samples were annealed at 760°C/30min. Excited state lifetime was determined based on the absorption spectra using the Judd-Ofelt's theory. Due to the possibility of determining intermediate Judd-Ofelt parameters Ω_t by different methods, three methods of their calculation were checked and statistically compared (GRG, LM and matrix methods). Significant differences in the results between the methods were found. The GRG method proved to be the most accurate. Then, life time of ${}^4I_{13/2}$ state in glass and glass-ceramics were determined. A significant increase in lifetime after glass devitrification has been found. These results were compared with the experimental life time values obtained using the luminescence decay curves. The study showed only a slight increase of τ_{rad} after devitrification.

Milena Kierat¹, Adam Zieliński², Aleksander Iwaniak³, Radosław Rozmus⁴

Badania mikrostruktury stopu HR6W po długotrwałej ekspozycji w podwyższonej temperaturze w atmosferze powietrza

1. Wprowadzenie

Geopolityczne uwarunkowania kraju wymuszają rozwój elektroenergetyki krajowej. Właściwe kierunki rozwoju to: modernizacja istniejących bloków (głównie o mocy 200 MW powstałych w latach 1960-1970) i budowa nowoczesnych bloków energetycznych na parametry nad- i utranadkrytyczne (USC i AUSC), których sprawność wynosi $\eta \geq 46\%$ oraz temperaturze pary pierwotnej $T \geq 600^\circ\text{C}$ i ciśnieniu $p \geq 28 \text{ MPa}$. Zwiększenie ciśnienia oraz temperatury pracy bloków energetycznych powoduje jednocześnie wzrost sprawności bloków energetycznych. Związane jest to jednocześnie z koniecznością stosowania materiałów o podwyższonych parametrach użytkowych.

Jednym z takich potencjalnych materiałów jest stop HR6W, który został opracowany w latach 80-tych przez japońską firmę Sumitomo Metal Ind. Stop ten cechuje się wysoką zawartością niklu (46%), chromu (23%) i wolframu (6%) oraz dodatków takich jak niob, tytan i bor. Jest głównie przeznaczony na elementy przegrzewaczy pary pracujące w temperaturze do 800°C .

W stanie dostawy stop HR6W po przesycaniu charakteryzuje się mikrostrukturą austenityczną z niewielkim udziałem węglików pierwotnych (Nb,Ti)C. Stop HR6W posiada dość wysoką wytrzymałość na pełzanie w porównaniu z innymi konwencjonalnymi wysokostopowymi stopami takimi jak Hastelloy X, Alloy 800H i Incoloy 807. Szacowana wartość określona poprzez ekstrapolację czasowej wytrzymałości na pełzanie dla 100 000 godzin w temperaturze 700°C wynosi około 85 MPa, co stanowi podstawę do wykorzystania tego stopu w kotłach o nadkrytyczne parametry pracy.

Jego wysoka wytrzymałość na pełzanie jest skutkiem silnego umocnienia:

- roztworowego,
- wydzieleniowego [1-8].

¹ Milena.kierat@polsl.pl, Instytut Nauki o Materiałach, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Politechnika Śląska, <https://iim.polsl.pl/pracownicy/details/169>

² azielinski@imz.pl, Instytut Metalurgii Żelaza im. St. Staszica w Gliwicach, <https://imz.bip.info.pl/dokument.php?iddok=5&idmp=5&r=o>

³ Aleksander.Iwaniak@polsl.pl, Instytut Nauki o Materiałach, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Politechnika Śląska, <https://iim.polsl.pl/pracownicy/details/48>

⁴ rozmus@imz.pl, Instytut Metalurgii Żelaza im. St. Staszica w Gliwicach, [https://www.imz.pl/pl/aktualnosci/BL___Zaklad_Badan_Wlasciwosci_i_Struktury/\[30,,,,\]](https://www.imz.pl/pl/aktualnosci/BL___Zaklad_Badan_Wlasciwosci_i_Struktury/[30,,,,])

2. Materiał do badań

Do badań pozyskano stop HR6W (23Cr-45Ni-6W-Nb-Ti-B) w stanie dostawy, w postaci wycinka węzownicy o wymiarach $\varnothing 38 \times 8,8 \text{ mm}$, który pokazano na rys. 1. W tabeli 1 przedstawiono skład chemiczny badanego stopu.



Rysunek 1. Wycinek węzownicy przegrzewacza pary ze stopu HR6W (23Cr-45Ni-6W-Nb-Ti-B)
[Opracowanie własne]

Tabela 1. Skład chemiczny badanego materiału węzownicy przegrzewacza pary w odniesieniu do wymagań normy Vd TUV559/2 09.2011

Źródło analizy	Pierwiastek stopowy [% wag.]									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Ti	Nb	Fe
Norma Vd TUV559/2 09.2011	0,10	1,0	1,50	0,030	0,015	21,5÷24,5	6÷8	0,20	0,35	20÷30
Analiza kontrolna	0,09	0,95	1,32	0,005	0,003	24,15	7,95	0,18	0,29	reszta

Źródło: [1]

3. Metodyka badawcza

Obserwację mikrostruktury badanego materiału wykonano na zgładach metalograficznych na przekroju poprzecznym odcinków rury dla następujących stanów:

- w stanie dostawy,
- po starzeniu w temperaturze 700°C i czasie 1000 godzin,
- po starzeniu w temperaturze 700°C i czasie 10 000 godzin.

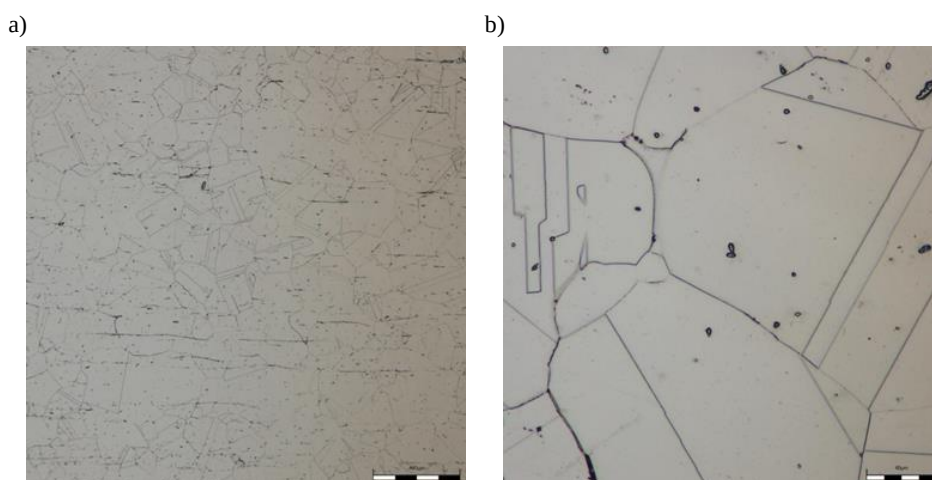
Zgadły wykonano poprzez szlifowanie i polerowanie z następnym trawieniem elektrolitycznym przy użyciu 50% roztworu HNO₃.

Mikrostrukturę obserwowano przy użyciu mikroskopu świetlnego firmy NEOPHOT 2 przy powiększeniach do 1000x oraz przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego firmy Inspect F przy powiększeniach do 5000x. Skład chemiczny występujących wtrąceń i wydzielen w mikrostrukturze materiału analizowano tak samo jak przy obserwacji mikrostruktury materiału w stanie dostawy czyli przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego, który to jest wyposażonym w detektor EDS do analizy składu chemicznego w mikroobszarach. Badania składu chemicznego wydzielen zostały potwierdzone przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM firmy TITAN.

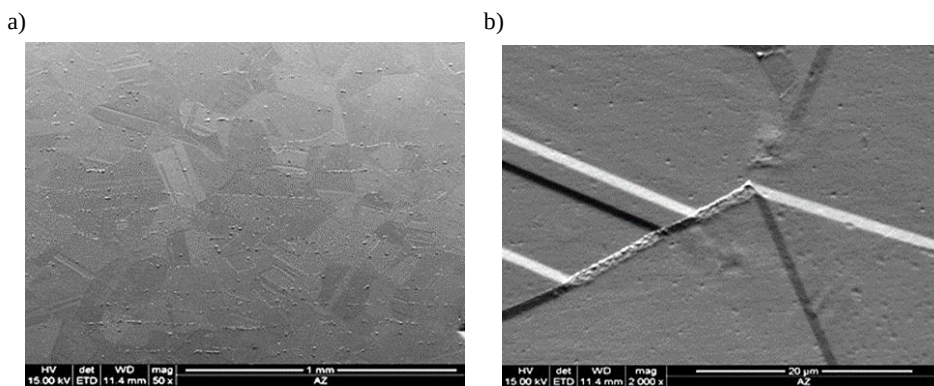
Próbki do badań w TEM zostały wykonane przez wycięcie krążka o średnicy $\varnothing 3$ mm i grubości 0,1 mm. Następnie obszar obserwacji został elektrolitycznie trawiony, aż do uzyskania „dziurki” w środku próbki. Do trawienia użyto urządzenia firmy STRUERS TenuPol-5 z odczynnikiem trawiącym również firmy STRUERS A3. Następnie wykonano pocienianie próbki na urządzeniu PIMPLER aż do uzyskania grubości 15 μm . Kolejnym etapem pocieniania próbki było użycie pocieniarki jonowej firmy PIPS, w której próbka została pocieniana jonami argonu. Końcowym efektem powyższej preparatyki było uzyskanie grubości próbki umożliwiającej obserwację mikrostruktury i wydzielen w mikroskopie TEM.

4. Przebieg i wyniki badań

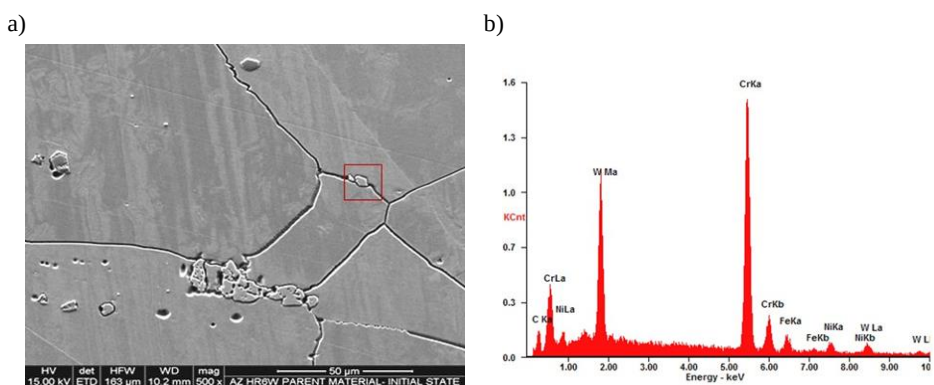
Stop HR6W W stanie dostawy po przesycaniu charakteryzuje się mikrostrukturą austenityczną z niewielkim udziałem węglików pierwotnych (Nb,Ti)C. Na rysunku 2 pokazano mikrostrukturę stopu obserwowaną przy użyciu mikroskopu świetlnego (LM). Natomiast na rysunku 3 i 4 pokazano mikrostrukturę obserwowaną przy użyciu mikroskopu skaningowego (SEM). Zawartość zidentyfikowanych pierwiastków zestawiono w tabeli 2.



Rysunek 2. Mikrostruktura stopu HR6W w stanie dostawy (LM): a) pow. 100x, b) pow. 1000x
[Opracowanie własne]



Rysunek 3. Mikrostruktura stopu HR6W w stanie dostawy (SEM): a) powiększenie 50 x, b) powiększenie 2 000x [Opracowanie własne]



Rysunek 4. Analiza składu chemicznego wydzielenia typu $M_{23}C_6$ w stopie HR6W w stanie dostawy: a) mikrostruktura stopu HR6W w stanie dostawy (SEM) powiększenie 500 x, b) wykres występujących pierwiastków [Opracowanie własne]

Tabela 2. Zawartość zidentyfikowanych pierwiastków z rys. 4

Pierwiastek	Zawartość [% wag.]	Zawartość [% atom]
C	10.20	39.77
W	30.11	07.67
Nb	00.00	00.00
Ti	00.18	00.18
Cr	45.03	40.55
Fe	06.74	05.65
Ni	07.75	06.18

Źródło: [Opracowanie własne]

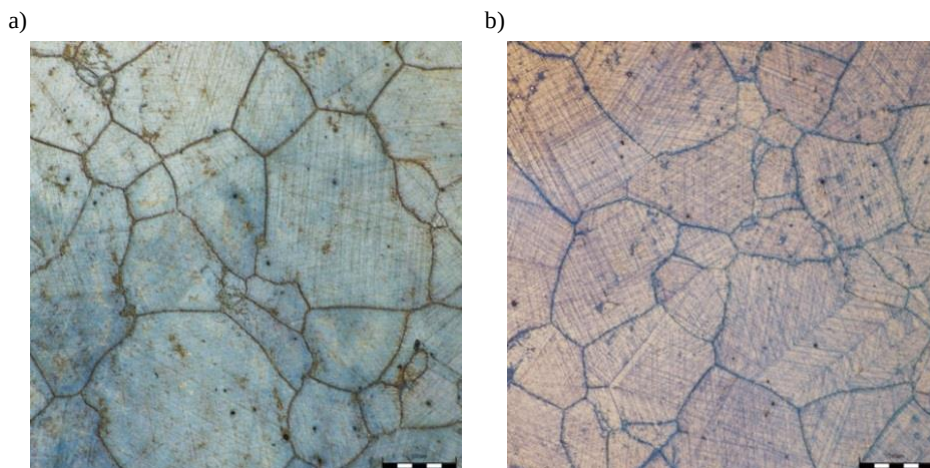
5. Obróbka cieplna stopu

Aby ocenić wpływu wysokiej temperatury na zmiany w mikrostrukturze badanego stopu HR6W, pozyskane do badań próbki poddano długotrwałemu

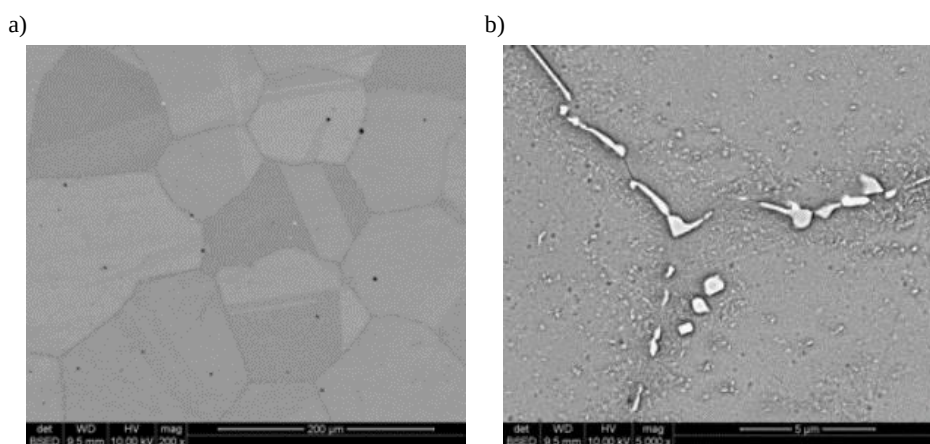
starzeniu w czasie 1000 oraz 10 000 godzin w temperaturze 700°C. Proces starzenia przeprowadzono w wielopróbkowym piecu do badań starzenia i pełzania produkcji IMŻ. Badania wykonane z dokładnością $\pm 10^\circ\text{C}$ w czasie trwania próby. Regulacja i pomiar temperatury w komorze grzewczej realizowany jest z wykorzystaniem 3 termopar płaszczywych typu S klasy 1. Okresowo temperatura rzeczywista badanej próbki jest sprawdzana i rejestrowana za pomocą testowego układu.

6. Mikrostruktura stopu HR6W po 1000 godzin starzenia

Po starzeniu badanego materiału w temperaturze $T=700^\circ\text{C}$ i czasie $t=1000$ godzin wykonano badania mikrostruktury przy użyciu mikroskopii świetlnej (LM), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), co pokazano na rys. 5-9.

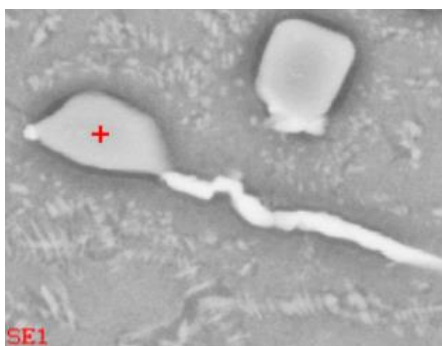


Rysunek 5. Mikrostruktura stopu HR6W po starzeniu w temperaturze 700°C przez 1000 godzin (LM): a) 100x, b) pow. 1000x [Opracowanie własne]

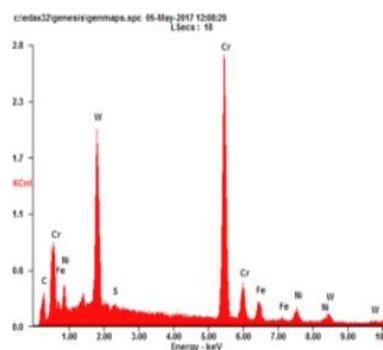


Rysunek 6. Mikrostruktura stopu HR6W po starzeniu w temperaturze 700°C przez 1000 godzin (SEM): a) pow. 200x, b) pow. 5000x [Opracowanie własne]

a)



b)

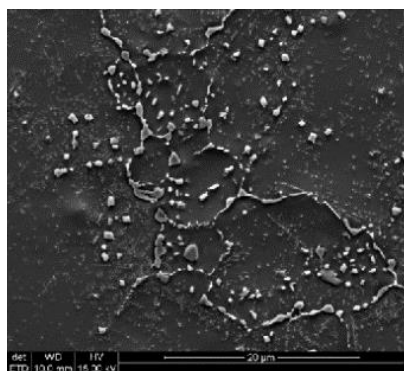


c)

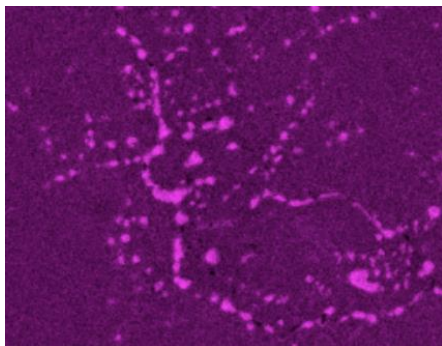
Element	Wt%	At%
CK	06.47	28.17
WM	29.49	08.39
SK	00.23	00.38
CrK	51.15	51.48
FeK	06.36	05.96
NiK	06.30	05.62
Matrix	Correction	ZAF

Rysunek 7. Analiza składu chemicznego wydzielenia typu M23C6((Cr,Fe,W)23C6) w stopie HR6W po starzeniu przez 1000 godzin w temperaturze 700°C: a) mikrostruktura stopu HR6W (SEM) po starzeniu w temperaturze 700°C przez 1000 godzin; b) wykres występujących pierwiastków c) tabela występujących pierwiastków [Opracowanie własne]

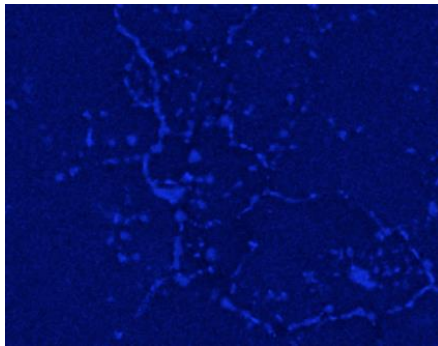
a)



b)

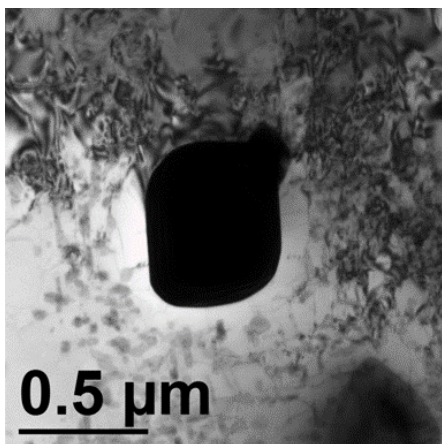


c)

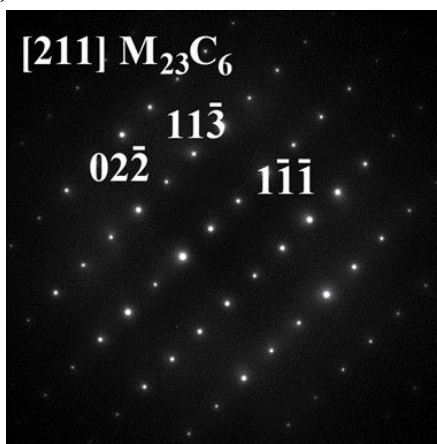


Rysunek 8. Mikrostruktura stopu HR6W po starzeniu w temperaturze 700°C przez 1000 godzin, obserwacja SEM (mapa wydzieliń): a) SEM po starzeniu przez 1000 godzin w temperaturze 700°C.; b) zawartość chromu w wydzieleniach stopu HR6W po starzeniu w temperaturze 700°C przez 1000 godzin, c) zawartość wolframu w wydzieleniach stopu HR6W po starzeniu w temperaturze 700°C przez 1000 godzin [Opracowanie własne]

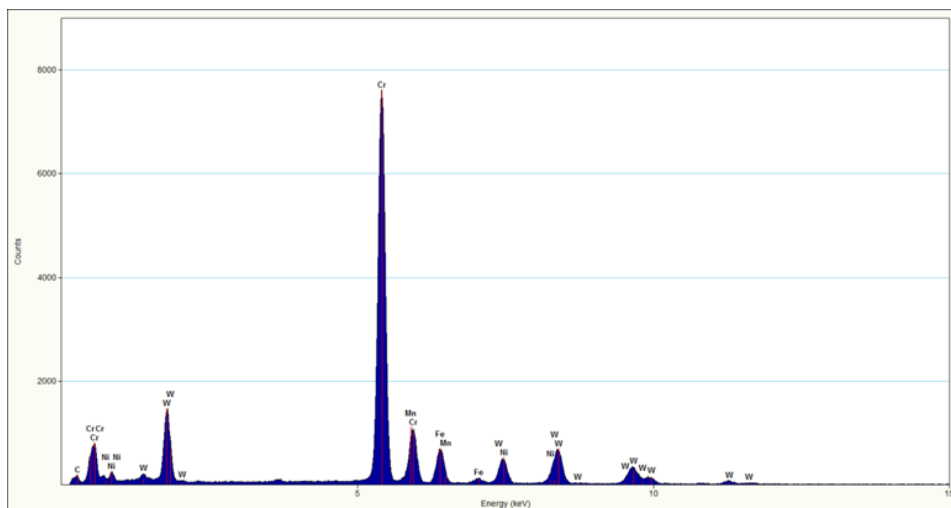
a)



b)



c)

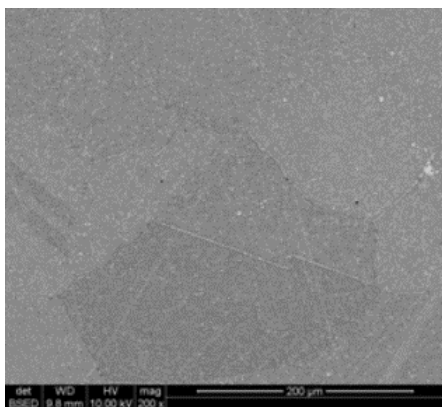


Rysunek 9. Identyfikacja wydzielenia typu $M_{23}C_6((Cr,Fe,W)_{23}C_6)$ w stopie HR6W po starzeniu przez 1000 godzin w temperaturze $700^{\circ}C$ (TEM): a) powiększenie wydzielenia $0.5\mu m$, b) mapa rozkładu , c) wykres występujących pierwiastków [Opracowanie własne]

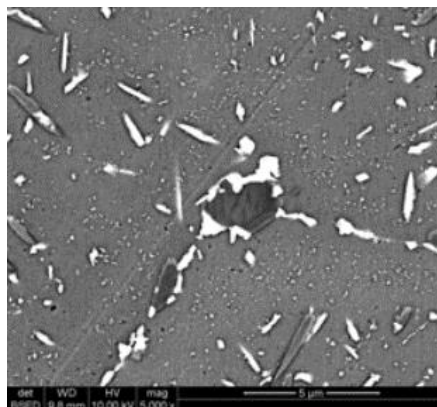
6.1. Mikrostruktura stopu HR6W po 10 000 godzin starzenia

Po starzeniu badanego materiału w temperaturze $T=700^{\circ}C$ i czasie $t=10\ 000$ godzin wykonano badania mikrostruktury przy użyciu mikroskopii świetlnej (LM) i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), co pokazano na rys. 10-12.

a)

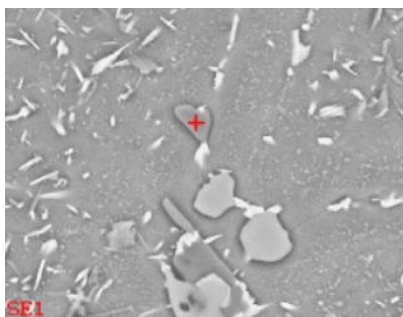


b)

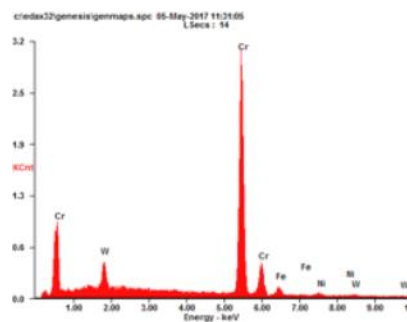


Rysunek 10. Mikrostruktura stopu HR6W po starzeniu w temperaturze $700^{\circ}C$ przez 1000 godzin (SEM): a) pow. 200x, b) pow. 5000x [Opracowanie własne]

a)



b)

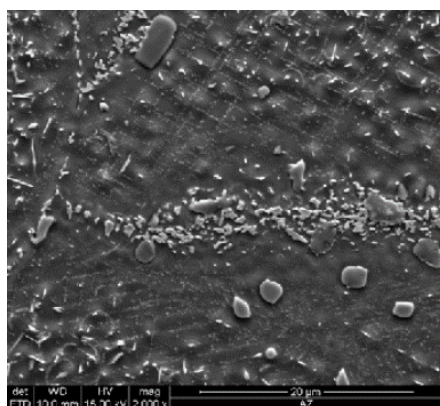


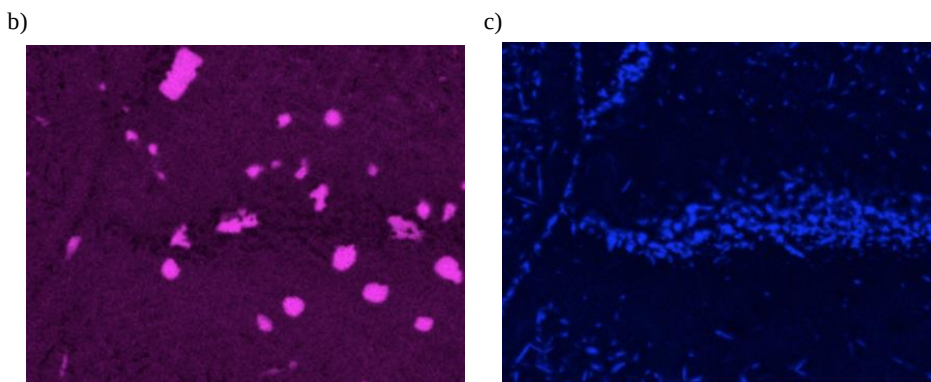
c)

Element	Wt%	At%
WM	08.61	02.61
CrK	83.63	89.77
FeK	04.86	04.86
NiK	02.90	02.76
Matrix	Correction	ZAF

Rysunek 11. Analiza składu chemicznego wydzielenia typu M23C6((Cr,Fe,W)23C6) w stopie HR6W po starzeniu przez 1000 godzin w temperaturze 700°C: a) SEM po starzeniu przez 1000 godzin w temperaturze 700°C, b) Wykres występujących pierwiastków c) tabela występujących [Opracowanie własne]

a)





Rysunek 12. Mikrostruktura stopu HR6W po starzeniu w temperaturze 700°C przez 1000 godzin, obserwacja SEM (mapa wydzieleń): a) SEM po starzeniu w temperaturze 700°C przez 1000 godzin b) zawartość chromu w wydzieleniach stopu HR6W postarzeniu w temperaturze 700°C przez 10000 godzin, c) zawartość wolframu w wydzieleniach stopu HR6W po starzeniu w temperaturze 700°C przez 10000 godzin [Opracowanie własne]

7. Analiza wyników badań

Obserwowana mikrostruktura stopu HR6W po starzeniu (czas $t=1000$ oraz 10 000 godzin, temperatura $T=700^{\circ}\text{C}$) odbiega obrazem od mikrostruktury obserwowanej dla stanu dostawy (rys. 2.3). Wykazano, że proces starzenia stopu HR6W intensyfikuje procesy wydzieleniowe faz wtórnych. W mikrostrukturze po granicach ziarn zaobserwowano wzrost ilości oraz wielkości wydzieleń M_{23}C_6 i fazy międzymetalicznej – Lavesa Fe_2W bogatej w wolfram. Natomiast wewnątrz ziarn stopu HR6W ujawniono równomiernie rozmieszczone drobne wydzielienia węglików typu M_{23}C_6 i MX. Początki wydzieleń fazy Lavesa obserwowano wewnątrz ziarn w postaci wydłużonych cząstek (1000 godzin), natomiast po dłuższym czasie (10 000 godzin) zaobserwowano znaczny wzrost fazy Lawesa wewnątrz ziarn w postaci wydłużonych cząstek o nieregularnych kształtach.

8. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań i analiz można wysunąć następujące wnioski:

1. W stanie po przesycaeniu stop HR6W charakteryzował się strukturą gruboziarnistą (wielkość ziarna 3 wg. [10]) z niewielkimi wydzieleniami pierwotnymi MX i węglików typu M_{23}C_6 .
2. Długotrwałe oddziaływanie wysokiej temperatury tj. 7000C powoduje zmiany w mikrostrukturze stopu HR6W. Po czasie starzenia 1000 godzin oprócz wydzieleń pierwotnych MX i M_{23}C_6 obserwowano wzrost wielkości i ilości wydzieleń w mikrostrukturze zarówno wewnątrz jak i po granicach ziarn austenitu.
3. W czasie starzenia 10 000 godzin w temperaturze 7000C obserwowano wzrost wielkości i ilości wydzieleń typu M_{23}C_6 oraz fazy Lawesa

wewnątrz ziarn w postaci wydłużonych cząstek o nieregularnych kształtach.

4. Przeprowadzona analiza składu chemicznego wydzielen przy użyciu EDS w skaningowym mikroskopie elektronowym pozwoliła na wstępną identyfikację typów wydzielen w badanym stopie HR6W. Oprócz wzrostu ilości i wielkości wydzielen M23C6 zarówno wewnątrz jak i po granicach ziarn zidentyfikowano fazę Lavesa bogatą w wolfram Fe₂W, którą obserwowano po granicach ziarna austenitu, po dłuższym czasie (10 000godzin) również wewnątrz ziarn.
5. Użycie transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM umożliwiło identyfikację wydzielenia typu M23C6 w badanym stopie HR6W.

Literatura

1. Praca zbiorowa pod redakcją Hernasa A.: „Materiały i technologie do budowy kotłów nadkrytycznych i spalarni odpadów”, Katowice 2009.
2. Zieliński A., Dobrzański J., Purzyńska H., Golański, G.: Properties, structure and creep resistance of austenitic steel Super 304H. *Materials Testing* 57, s. 859–865 (2015).
3. Dobrzański J., Zieliński A., Purzyńska, H., Dziuba-Kałuża, M.: Badania nowych materiałów na elementy kotłów o nadkrytycznych parametrach pracy. *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza* 67, (2015), s. 106–111.
4. Zieliński A., Golański G., Sroka M., Dobrzański J.: Estimation of long-term creep strength in austenitic power plant steels, *Materials Science and Technology*, nr.doi. (2015).
5. Viswanathan R, Henry J.: „Program on Materials Technology for USC Coal Power Plants”, ECCC Creep Conf. London 2005.
6. Chen, Q. R.; Stamatelopolous, G. N. Helmrich, A. Heinemann, J. Maile, Klenk, A.: Materials Qualification for 700°C Power Plants, Fifth International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, U.S., October 3-5, 2007.
7. Chen, Q. R.; Stamatelopolous, G. N. Helmrich, A. Heinemann, J. Maile, K&Klenk, A. Materials Qualification for 700°C Power Plants, Fifth International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, U.S., October 3-5, 2007.
8. U.S. DoE. Ohio Coal Development Office. Boiler Materials for Ultrasupercritical Coal Power Plants, U.S. DoE Project No. DEFG2601NT41175, OCDO Project No.: D-0020, Phase 1 Final Summary Report, October, 2001 to December 31, 2006.
9. Hernas A., J. Dobrzański, Pasternak J., Fudali S.: Charakterystyki nowej generacji materiałów dla energetyki, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2015.
10. PN-EN ISO 643:2005, Mikrograficzne określenie wielkości ziarna.13.
11. Dziuba-Kałuża M., Zieliński A.: Odporność na pękanie materiałów przeznaczonych na elementy kotłów o parametrach ultra nadkrytycznych. Sprawozdanie Instytutu Metalurgii Żelaza z pracy badawczej nr S0-913/2015 – nie publikowane.

Badania mikrostruktury stopu HR6W po długotrwałej ekspozycji w podwyższonej temperaturze w atmosferze powietrza

Słowa kluczowe: HR6W, Stale austenityczne, starzenie, przesycanie, faza Lavesa

Streszczenie: W pracy przeprowadzono badania, które miały na celu określenie wpływu długotrwałego starzenia (1000 oraz 10 000 godzin) w temperaturze 700°C na mikrostrukturę stopu HR6W. Praca ta wskazuje że, długotrwałe oddziaływanie wysokiej temperatury co powoduje znaczne zmiany w mikrostrukturze badanego stopu. Po czasie starzenia 1000 godzin w temperaturze 700°C oprócz wydzielen pierwotnych MX i M23C6 zaobserwowano wzrost wielkości i ilości wydzielen zarówno wewnątrz jak i po granicach ziarn austenitu oraz występowanie fazy Lavesa. Natomiast po 10 000 godzin w temperaturze 700°C obserwowano znaczny wzrost wydzielen M23C6 szczególnie wewnątrz i po granicach ziarn. Zaobserwowano także zwiększony udział fazy Lavesa w mikrostrukturze.

Study of HR6W microstructure with long-term exposure at a high temperature in air atmosphere

Keywords: HR6W, Austenitic steels, aging, saturation, Laves phase

Abstract: The study was conducted to determine the effect of long-term aging (1000 and 10,000 hours) at 700°C on the microstructure of the HR6W alloy. This work indicates that the long-term action of high temperature causes significant changes in the microstructure of the tested alloy. After an aging time of 1000 hours at 700°C, apart from the primary precipings MX and M23C6, an increase in the size and amount of precipitates was observed both inside and after the austenite grain boundary and the occurrence of the Laves phase. On the other hand, after 10,000 hours at 700°C, a significant increase in M23C6 precipitates was observed, especially inside and on the grain boundaries. An increased share of the Laves phase was also observed in a microstructure.

Gabriela Dobras¹, Beata Orlńska²

Badania reakcji utleniania kumenu tlenem wobec NHPI oraz cieczy jonowych

1. Wstęp

Procesy utleniania mają duże znaczenie w przemyśle chemicznym. Procesy te prowadzą najczęściej do uzyskania cennych półproduktów niezbędnych do syntezy bardziej wyspecjalizowanych chemikaliów. Od lat prowadzone są więc badania nad udoskonaleniem tych procesów, poprawieniem ich wskaźników technologicznych, ekonomicznych oraz ekologicznych. W tę koncepcję idealnie wpisuje się *N*-hydroksyftalimid (NHPI), który wykazuje wysoką aktywność katalityczną w reakcjach utleniania węglowodorów tlenem w fazie ciekłej [1]. Ze względu na słabą rozpuszczalność w niepolarnych węglowodorach reakcje z jego udziałem wymagają zastosowania polarnego rozpuszczalnika. Do najczęściej stosowanych rozpuszczalników należą acetonitryl, benzonitryl oraz kwas octowy [2÷6]. W ostatnich latach podejmowano nieliczne próby zastąpienia tych klasycznych rozpuszczalników organicznych cieczami jonowymi (ILs). Ciecze jonowe to sole o temperaturach topnienia poniżej 100°C zawierające organiczny kation oraz organiczny bądź nieorganiczny anion. Do ich zalet zalicza się bardzo niską lotność oraz wysoką stabilność termiczną [7]. Przykładowo ciecze jonowe zbudowane z kationu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [bmim] oraz anionów [PF₆], [BF₄], [NO₃], [CH₃SO₃], [CF₃SO₃], [(CF₃SO₂)₂N] ([NTf₂]) zastosowano w reakcjach utleniania 1-fenyletanolu wobec NHPI oraz Co(OAc)₂ [8]. Najwyższą wydajność acetofenonu (93%) uzyskano w cieczy [bmim][PF₆] i wynik ten był porównywalny z wydajnością uzyskaną w octanie etylu (92%). W reakcjach utleniania węglowodorów alkiloaromatycznych tlenem wobec NHPI wykorzystano ciecz jonową PEG1000-DAIL. Głównymi produktami utleniania były odpowiednie kwasy [9, 10]. NHPI w kombinacji z [bmim][PF₆] jako rozpuszczalnikiem zastosowano także w reakcjach utleniania *N*-benzyloacetamidu [11]. Autorzy [12] przeprowadzili procesy utleniania toluenu tlenem do kwasu benzoesowego wobec układu katalitycznego złożonego z NHPI, Co(OAc)₂ oraz cieczy jonowej w ilości jedynie 5% mol. Efekt katalityczny uzyskano w przypadku cieczy złożonych z kationów 1-dodecylo-2,3-dimetyloimidazoliowego oraz 1-butylo-2,3-dimetyloimidazoliowego i anionu [SbF₆]. W pracy [13] opisano procesy utleniania węglowodorów

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

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

izopropylaromatycznych tlenem wobec NHPI oraz 2,2'-azobis(2-metylopropionitrylu) (AIBN) jako inicjatora w cieczach jonowych zbudowanych z kationu 1-alkilo-3-metyloimidazoliowego z podstawnikami etylowym, butylowym, heksylowym i oktylowym oraz anionów [NTf₂], [PF₆], [BF₄], [CH₃OSO₃], oktylosiarczanowego ([O_cOSO₃]), [CF₃SO₃]. Wybrane ciecze jonowe zastosowano także w kombinacji z innymi *N*-hydroksyimidami takimi jak 4-dodecyloksykarbonylo-*N*-hydroksyftaimid, *N*-hydroksysukcynoimid, *N*-acetoksyftalimid.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki utleniania kumenu tlenem wobec NHPI w cieczach jonowych jako rozpuszczalnikach. Do badań wytypowano dostępne handlowo ciecze jonowe zbudowane z kationu 1-alkilo-3-metyloimidazoliowego, najczęściej 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [bmim] oraz anionów [BF₄], [PF₆], [CF₃SO₃], [CH₃COO], [NTf₂]. Podjęte badania stanowią uzupełnienie wyników opisanych we wcześniej opublikowanej pracy [13]. W niniejszej pracy opisano po raz pierwszy w literaturze procesy utleniania kumenu tlenem wobec NHPI oraz benzaldehydu prowadzone w cieczach jonowych.

2. Część eksperymentalna

2.1. Odczynniki

Kumen oczyszczano przez ekstrakcję stężonym H₂SO₄ i destylację znad sodu. Heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([bmim][PF₆]), tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([bmim][BF₄]), tetrafluoroboran 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy ([omim][BF₄]) trifluorometylosulfonian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([bmim][CF₃SO₃]), bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([bmim][NTf₂]), octan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([bmim][CH₃COO]) były dostępne handlowo i przed użyciem suszone pod próżnią (50°C, 0,1 bar, 4 h). Odczynniki takie jak 2,2'-azobis(2-metylopropionitryl) (AIBN), *N*-hydroksyftalimid (NHPI) oraz acetonitryl były dostępne handlowo i używane bez oczyszczania. Benzaldehyd oczyszczano za pomocą destylacji próżniowej.

2.2. Metodyka

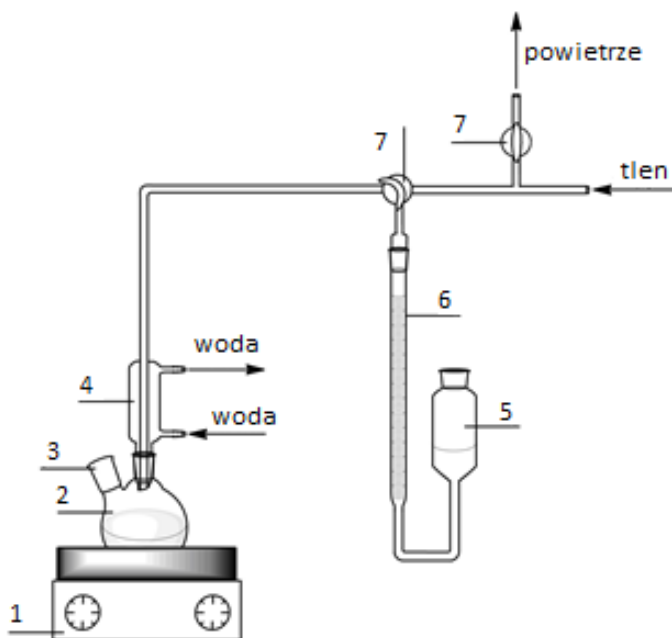
2.2.1. Utlenianie kumenu tlenem wobec układu NHPI/AIBN

Do kolby dwuszyjnej o pojemności 10 ml wprowadzono kumen 2 ml, inicjator AIBN (3% mol), NHPI (5% mol) oraz ciecz jonową. Kolbę umieszczono nad mieszałem magnetycznym z nakładką Heat-On pod chłodnicą zwrotną aparatury gazometrycznej [14] (rysunek 1), następnie przedmuchano aparaturę tlenem.

W trakcie reakcji za pomocą biurety gazowej mierzono objętość chemisorbowanego tlenu, którą następnie przeliczano na warunki normalne i wyznaczano konwersję kumenu α^* korzystając ze wzoru (1):

$$\alpha^* = \frac{n_{O_2} \cdot 100\%}{n_k} \quad (1)$$

gdzie: n_{O_2} – ilość moli przereagowanego tlenu w przeliczeniu na warunki normalne [mol], n_k – ilość moli kumenu [mol].



Rysunek 1. Aparatura gazometryczna (1. Mieszadło magnetyczne z nakładką Heat-On 2. Kolba 3. Septa 4. Chłodnica zwrotna 5. Gruszka poziomująca 6. Biureta pomiarowa 7. Zawory) [14]

Reakcje prowadzono w temperaturze 60°C pod ciśnieniem tlenu 0,1 MPa przy szybkości mieszania 1200 obr./min przez 6 godzin. Po zakończonym procesie wykonywano analizę jodometryczną [15], pozwalającą na określenie procentowej zawartości wodoronadtlenku w mieszaninie poreakcyjnej, a następnie na wyznaczenie selektywności utleniania do wodoronadtlenku kumenu ze wzoru (2):

$$S_{OOH} = \frac{n_{OOH} \cdot 100\%}{n_{O_2}} \quad (2)$$

gdzie: S_{OOH} – selektywność utleniania do wodoronadtlenku kumenu [%], n_{OOH} – ilość moli wodoronadtlenku kumenu [mol], n_{O_2} – ilość moli przereagowanego tlenu w przeliczeniu na warunki normalne [mol].

2.2.2. Utlenianie kumenu tlenem wobec układu NHPI/benzaldehyd

Surowiec, NHPI, benzaldehyd i rozpuszczalnik umieszczono w kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i nakładkę Heat-On. Procesy prowadzono w atmosferze tlenu pod ciśnieniem 0,1 MPa przez 6 h w 45°C i 60°C przy obrotach mieszadła 1200 obr./min. Po reakcji mieszaninę rozpuszczono w acetonitrylu oraz analizowano za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego wodoru (^1H NMR) w CDCl_3 z zastosowaniem tetrametylosilanu (TMS) jako wzorca wewnętrznego.

3. Wyniki badań

3.1. Utlenianie kumenu tlenem wobec układu NHPI/AIBN oraz IL

Przeprowadzono procesy utleniania kumenu tlenem wobec układu złożonego z AIBN jako inicjatora oraz NHPI jako katalizatora wobec dodatku cieczy jonowej. Stosunek objętościowy kumenu do IL wynosił 4:1. Procesy prowadzono w temperaturze 60°C przez 6 h pod ciśnieniem atmosferycznym.

Tabela 1. Utlenianie kumenu tlenem wobec układu NHPI/AIBN oraz cieczy jonowej

Lp.	IL	α^* [%]	S_{OOH} [%]
1	-	25	89
2	[bmim][CF ₃ SO ₃]	28	70
3	[bmim][PF ₆]	20	82
4	[bmim][BF ₄]	7	46
5	[omim][BF ₄]	25	85

Kumen 2 ml, NHPI 5% mol, AIBN 3% mol, IL 0,5 ml, 60°C, 6 h, 1200 obr./min, 0,1 MPa

Źródło: [Opracowanie własne]

Badania wykazały, że dodatek niewielkich ilości cieczy jonowych nie wpływa korzystnie na konwersję kumenu. Jedynie w przypadku cieczy [bmim][CF₃SO₃] oraz [omim][BF₄] uzyskano konwersje zbliżone do reakcji bez rozpuszczalnika.

Na przebieg badanych reakcji wpływa szereg czynników, takich jak: lepkość cieczy jonowej, rozpuszczalność w układzie reagentów, katalizatora i IL, jak i wynikająca z tego ilość utworzonych faz w trakcie reakcji.

Na podstawie obserwacji stwierdzono, że NHPI nie rozpuścił się w żadnym z badanych układów. Z danych literaturowych wynika, że rozpuszczalność tlenu w cieczach jonowych jest niższa niż w rozpuszczalnikach organicznych natomiast ich lepkość jest wyższa [13]. Przykładowo lepkość acetonitrylu w 20°C wynosi 0,37 mPa·s, natomiast [bmim][PF₆] aż 371 mPa·s [16, 17].

Wydłużenie łańcucha alkilowego w kationie 1-alkilo-3-metyloimidazoliowym spowodował wzrost konwersji kumenu co może wynikać z lepszej rozpuszczalności surowca w bardziej lipofilowej cieczy [omim][BF₄].

Zaobserwowano, że podczas reakcji ciecz [bmim][BF₄] tworzy odrębną fazę, co może utrudniać kontakt surowca z rozpuszczonym częściowo w niej NHPI. Wraz ze wzrostem długości grupy alkilowej wzrasta nieznacznie rozpuszczalność tlenu w cieczy jonowej, co również może mieć wpływ na prowadzone procesy utleniania kumenu [18].

Dodatek cieczy jonowych spowodował obniżenie selektywności do wodoronadtlenku kumenu. Najniższą selektywność do wodoronadtlenku kumenu 46% odnotowano w [bmim][BF₄]. Z danych literaturowych wynika, że ciecz ta katalizuje rozpad wodoronadtlenku kumenu [13, 19].

3.2. Wpływ ilości [bmim][CF₃SO₃] na utlenianie kumenu tlenem wobec układu NHPI/AIBN

Zbadano wpływ ilości [bmim][CF₃SO₃] na utlenianie kumenu tlenem wobec układu NHPI/AIBN.

Tabela 2. Wpływ ilości [bmim][CF₃SO₃] na utlenianie kumenu tlenem wobec układu NHPI/AIBN

Lp.	Kumen [ml]	[bmim][CF ₃ SO ₃] [ml]	α^* [%]	S _{OOH} [%]	Rozpuszczalność NHPI
1	2	0,1	24	81	–
2	2	0,5	27	81	–
3	1	1,0	28	70	+
4	0,4	2,0	22	66 [13]	+

NHPI 5% mol, AIBN 3% mol, 60°C, 6 h, 1200 obr./min, 0,1 MPa

Źródło: [Opracowanie własne]

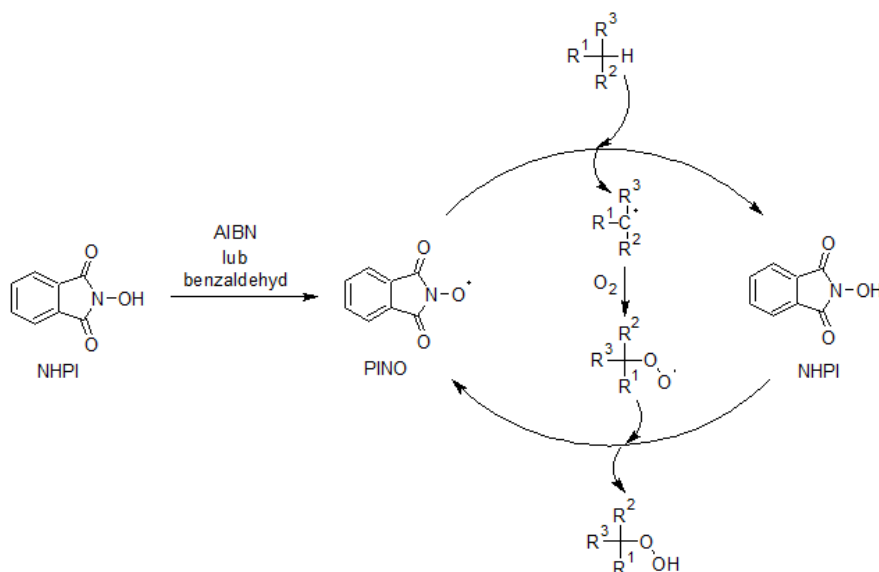
Analiza wyników zamieszczonych w tabeli 2 wskazuje, że ilość zastosowanego rozpuszczalnika wpływa nieznacznie na konwersję kumenu. Zwiększenie ilości [bmim][CF₃SO₃] z 0,1 do 0,5 ml powoduje wzrost konwersji o 3% co wynikać może ze zwiększenia rozpuszczalności NHPI w układzie. Zastosowanie 2 ml rozpuszczalnika w reakcji utleniania 0,4 ml kumenu spowodowało zmniejszenie konwersji, co może wynikać z rozcieńczenia układu.

Zaobserwowano, że NHPI uległ całkowitemu rozpuszczeniu w przypadku zastosowania kumenu w proporcji 1 : 1 i 0,4:2 (ml : ml) do rozpuszczalnika.

Wraz ze wzrostem ilości [bmim][CF₃SO₃] maleje selektywność do wodoronadtlenku kumenu, co może wskazywać na wpływ cieczy jonowej na jego stabilność. Z badań stabilności wodoronadtlenku kumenu wynika jednak, że [bmim][CF₃SO₃] nie przyspiesza jego rozpadu [13]. Jednak warunki, w których badano stabilność wodoronadtlenku kumenu różniły się od zastosowanych w badanej reakcji.

3.3. Utlenianie kumenu tlenem wobec układu NHPI/benzaldehyd oraz IL

Przeprowadzono procesy utleniania kumenu tlenem wobec NHPI, benzaldehydu oraz wybranych cieczy jonowych. Benzaldehyd podobnie jak 2,2'-azobis(2-metylopropionitryl) (AIBN) pełnił w układzie rolę czynnika generującego rodnik 1,3-dioksoizindolo-2-oksylowy (PINO) z NHPI, którego wytworzenie jest niezbędne do rozpoczęcia cyklu katalitycznego (rysunek 2) [20].



Rysunek 2. Rola NHPI w reakcjach utleniania węglowodorów tlenem [20]

Zastosowanie aldehydu umożliwia prowadzenie reakcji w niskich temperaturach – nawet 25°C [21, 22]. W ramach pracy przeprowadzono procesy utleniania kumenu w 45°C i 60°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Ciecze jonowe porównano z acetonitrylem.

Tabela 3. Utlenianie kumenu tlenem wobec układu NHPI/benzaldehyd oraz cieczy jonowej

Lp.	Rozpuszczalnik	Temperatura [°C]	α^* [%]	S_{OOH} [%]
1	acetonitryl	45	27	87
2	acetonitryl	60	39	75
3	[bmim][CF ₃ SO ₃]	45	7	96
4	[bmim][CF ₃ SO ₃]	60	12	97
5	[bmim][NTf ₂]	45	0	100
6	[bmim][NTf ₂]	60	1	24
7	[bmim][BF ₄]	45	3	56
8	[bmim][BF ₄]	60	2	50
9	[bmim][CH ₃ COO]	60	5	79

Kumen 1 ml, NHPI 1% mol, benzaldehyd 2% mol, rozpuszczalnik 1 ml, 0,1 MPa, 6 h, 1200 obr./min

Źródło: [Opracowanie własne]

Najlepsze wyniki w zastosowanych warunkach, tj. konwersję 12% oraz selektywność do wodoronadtlenku kumenu 97% uzyskano w [bmim][CF₃SO₃]. Analiza otrzymanych wyników wykazała, że procesy prowadzone w acetonitrylu przebiegają z wyższymi konwersjami kumenu niż procesy w cieczach jonowych. Z obserwacji wynika, że podczas reakcji ciecz jonowa tworzyły odrębną fazę, co utrudniało kontakt pomiędzy reagentami. Wydaje się, że NHPI rozpuszczał się w większości w cieczy jonowej wskutek czego kontakt katalizatora z kumemem był ograniczony.

W reakcjach prowadzonych wobec [bmim][CF₃SO₃] otrzymano wyższe selektywności do wodoronadtlenku kumenu niż w reakcjach prowadzonych w acetonitrylu.

4. Podsumowanie

W pracy omówiono wyniki utleniania kumenu tlenem wobec NHPI jako katalizatora, ACHN lub benzaldehydu jako czynników przyspieszających generowanie rodnika PINO oraz wybranych cieczy jonowych. Zastosowane ciecz jonowe różniły się rozpuszczalnością tlenu, NHPI oraz pozostałych reagentów a także lepkością i lipofilowością. Czynniki te, jak również ilość powstających faz miały wpływ na przebieg reakcji utleniania. Stwierdzono, że dodatek IL, zgodnie z oczekiwaniami wpływał korzystnie na rozpuszczalność NHPI, co jednak nie przełożyło się na wzrost konwersji. Prawdopodobnie katalizator w większej części rozpuszczał się w fazie złożonej głównie z IL niż w fazie zawierającej surowiec.

Literatura

1. Ishii Y., Sakaguchi S., Obora Y.: *Aerobic Oxidations and Related Reactions Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide*, Wiley-VCH, (Weinheim) 2004.
2. Ishii Y., Nakayama K., Takeno M., Sakaguchi S., Iwahama T., Nishiyama Y.: *A Novel Catalysis of N-Hydroxyphthalimide in the Oxidation of Organic Substrates by Molecular Oxygen*, American Chemical Society, (Washington) 1995.
3. Ishii Y., Iwahama T., Sakaguchi S., Nakayama K., Nishiyama Y.: *Alkane Oxidation with Molecular Oxygen Using a New Efficient Catalytic System: N-Hydroxyphthalimide (NHPI) Combined with Co(acac)_n (n=2 or 3)*, American Chemical Society, (Washington) 1996.
4. Fukuda O., Sakaguchi S., Ishii Y.: *Preparation of Hydroperoxides by N-Hydroxyphthalimide-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alkylbenzenes and Hydroaromatic Compounds and Its Application*, Wiley-VCH, (Weinheim) 2001.
5. Melone L., Gambarotti C., Prosperini S., Pastori N., Recupero F., Punta C.: *Hydroperoxidation of Tertiary Alkylaromatics Catalyzed By N-Hydroxyphthalimide and Aldehydes under Mild Conditions*, Wiley-VCH, (Weinheim) 2011.

6. Orlińska B., Zawadiak J.: Aerobic oxidation of isopropylaromatic hydrocarbons to hydroperoxides catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide, Springer International Publishing AG, (Basel) 2013.
7. Wasserscheid P., Stark A.: Ionic Liquids. Handbook of Green Chemistry, Wiley-VCH, (Weinheim) 2010.
8. Koguchi S., Kitazume T.: Synthetic utilities of ionic liquid-supported NHPI complex, Elsevier, (New York) 2006.
9. Lu T., Lu M., Yu W., Liu Z.: Remarkable Effect of PEG-1000-based Dicationic Ionic Liquid for *N*-Hydroxyphthalimide -catalyzed Aerobic Selective Oxidation of Alkylaromatics, Croatian Chemical Society, (Zagreb) 2012.
10. Wang Y., Lu T.: PEG1000-DAIL Enhanced Catalysis Activity: Oxidation of Ethylbenzene and its Derivatives by *N*-Hydroxyphthalimide and Oxime in 1000-Based Dicationic Acidic Ionic Liquid, Chiang Mai University, 2014.
11. Wang J. R., Liu L., Wang Y. F., Zhang Y., Deng W., Guo Q. X.: Aerobic oxidation with *N*-hydroxyphthalimide catalysts in ionic liquid, Elsevier, (New York) 2005.
12. Mahmood S., Xu B. H., Ren T. L., Zhang Z. B., Liu X. M., Zhang S. J.: Cobalt/*N*-Hydroxyphthalimide (NHPI)-Catalyzed Aerobic Oxidation of Hydrocarbons with Ionic Liquid Additive, Elsevier, (New York) 2018.
13. Dobras G., Orlińska B.: Aerobic oxidation of alkylaromatic hydrocarbons to hydroperoxides catalysed by *N*-hydroxyimides in ionic liquids as solvents, Elsevier, (New York) 2018.
14. Kasperczyk K., Orlińska B., Zawadiak J.: Aerobic oxidation of cumene catalysed by 4-alkyloxycarbonyl-*N*-hydroxyphthalimide, Springer International Publishing AG, (Basel) 2014.
15. Zawadiak J., Gilner D., Kulicki Z., Baj S.: Concurrent iodimetric determination of cumene hydroperoxide and dicumenyl peroxide used for reaction control in dicumenyl peroxide synthesis, Royal Society of Chemistry, (London) 1993.
16. Seddon K. R., Stark A., Torres M. J.: Viscosity and Density of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids, Clean Solvents: Alternative Media for Chemical Reactions and Processing, American Chemical Society, (Washington) 2002.
17. https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/General_Information/labbasics_pg144.pdf (dostęp 08.07.2018).
18. Chrobok A., Swadźba M., Baj S.: Oxygen solubility in ionic liquids based on 1-alkyl-3-methylimidazolium cations, Polish Chemical Society, 2007.
19. Baj S., Chrobok A.: Autooxidation of Hydrocarbons with Oxygen in Ionic Liquids as Solvents, Wiley-VCH, (Weinheim) 2008.
20. Melone L., Punta C.: Metal-free aerobic oxidations mediated by *N*-hydroxyphthalimide. A concise review, Beilstein Institute for the Advancement of Chemical Sciences, (Frankfurt) 2013.
21. Melone L., Gambarotti C., Prosperini S., Pastori N., Recupero F., Punta C.: Hydroperoxidation of Tertiary Alkylaromatics Catalyzed By *N*-Hydroxyphthalimide and Aldehydes under Mild Conditions, Wiley-VCH, (Weinheim) 2011.
22. Melone L., Prosperini S., Gambarotti C., Pastori N., Recupero F., Punta C.: Selective catalytic aerobic oxidation of substituted ethylbenzenes under mild conditions, Elsevier, (New York) 2012.

Badania reakcji utleniania kumenu tlenem wobec NHPI oraz cieczy jonowych

Słowa kluczowe: *N*-hydroksyftalimid, ciecze jonowe, kumen, utlenianie

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki utleniania kumenu tlenem wobec *N*-hydroksyftalimidu (NHPI), AIBN lub benzaldehydu oraz cieczy jonowych. Zastosowano dostępne handlowo ciecze jonowe zbudowane z kationu 1-alkilo-3-metyloimidazoliowego oraz anionów [CF₃SO₃], [PF₆], [BF₄], [CH₃COO], [(CF₃SO₂)₂N]. Ciecze te różnią się polarnością, lepkością, rozpuszczalnością NHPI, tlenu i pozostałych reagentów.

Studies on cumene oxidation reaction with oxygen in the presence of NHPI and ionic liquids

Keywords: *N*-hydroxyphthalimide, ionic liquids, cumene, oxidation

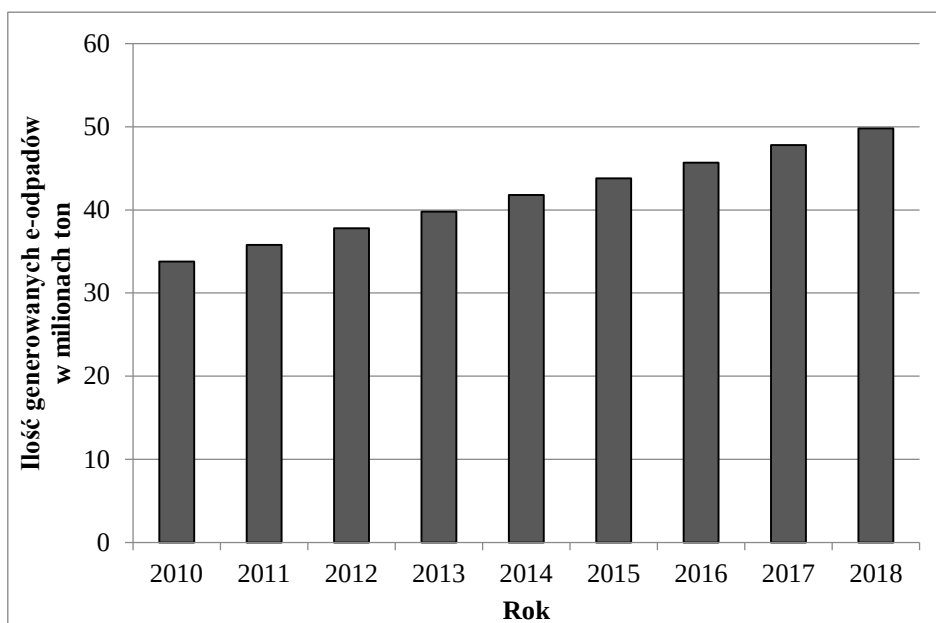
Abstract: Results of studies on the oxidation of cumene with oxygen in the presence of *N*-hydroxyphthalimide (NHPI), AIBN or benzaldehyde and ionic liquids have been described. Ionic liquids composed of 1-alkyl-3-methylimidazolium cation and different anion such as [CF₃SO₃], [PF₆], [BF₄], [CH₃COO], [(CF₃SO₂)₂N] were used. Selected for studies ILs differ in polarity, viscosity, ability to dissolve NHPI, oxygen and other reactants.

Magdalena Lisińska¹

Hydrometalurgiczny odzysk metali z e-odpadów

1. Wprowadzenie

Od kilku lat obserwuje się ciągły postęp technologiczny, czego efektem jest stale rosnąca liczba e-odpadów. Rysunek 1 przedstawia globalną ilość wytworzonych odpadów elektronicznych od 2010 do 2018 roku [1, 2]. W ciągu 8 lat ilość wytworzonych odpadów na świecie wzrosła o 16 milionów ton. Zróżnicowany skład e-odpadów powoduje powstawanie dużej ilości odpadów niebezpiecznych, które stanowią zagrożenie zarówno dla zdrowia i życia ludzi, a także dla środowiska. W dzisiejszych czasach efektywny recykling tego rodzaju odpadów uznano za główne wyzwanie dla każdego społeczeństwa. Zużyte drukowane płytki obwodowe (PCB), które są elementem większości urządzeń elektronicznych, m.in. telefonów komórkowych i komputerów zawierają w sobie wiele metali, w tym przede wszystkim duże ilości miedź, srebro czy złoto – te dwa ostatnie w mniejszych ilościach, jednak stanowi to o wartości tych odpadów [3]. Na przykład ilość złota, jaką zawiera drukowana płytka obwodowa



Rysunek 1. Globalna ilość wytworzonych e-odpadów od 2010r. do 2018 r. [1, 2]

Magdalena.Lisinska@polsl.pl, Katedra Metalurgii Ekstrakcyjnej i Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Politechnika Śląska

komputera jest o jeden rząd wielkości wyższa niż w rudzie, z której złoto jest wydobywane. Biorąc pod uwagę rosnące zapotrzebowanie na urządzenia technologiczne w krajach uprzemysłowionych i w krajach rozwijających się, priorytetem jest więc realna potrzeba recyklingu metali zamiast wydobywania ich z rud [4, 5].

Drukowane płytki obwodowe powodują nie tylko zagrożenie ekologiczne, ale także poważne marnowanie zasobów, m.in. miedzi. Dlatego coraz częściej poszukuje się nowych i skutecznych sposobów przetwarzania tych odpadów oraz ponownego wykorzystania odzyskanych metali. Zainteresowanie metodą hydrometalurgicznego przetwarzania zużytego sprzętu elektronicznego wzrosło w ostatnich latach ze względu jej zalety, tj. mniejsza ilość lub brak emisji toksycznego gazu do środowiska w porównaniu do procesu pirometalurgicznego, mniejsze wytwarzanie lub brak pyłu, mniejsze zapotrzebowanie na energię, łatwe wdrożenie w warunkach laboratoryjnych, niższe nakłady inwestycyjne i koszty operacyjne oraz znaczny odzysk metali [6]. Ługowanie odpadów elektronicznych nie wymaga stosowania skomplikowanych oraz drogich urządzeń. Głównym problemem procesów hydrometalurgicznych jest wysokie zużycie chemikaliów wymagających dalszego zagospodarowania [3, 7]. Zalety oraz wady metody hydrometalurgicznej zostały zestawione w tabeli 1. Cechy te sprawiają, że procesy hydrometalurgiczne są potencjalną alternatywą dla przetwarzania zużytych urządzeń elektronicznych.

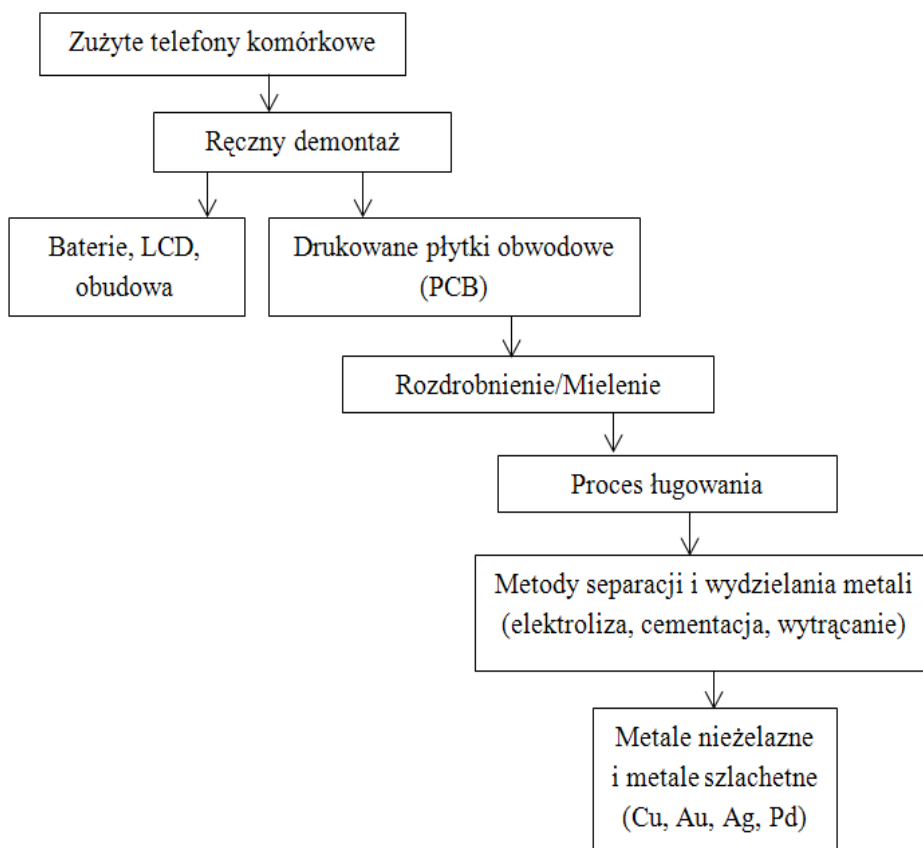
Tabela 1. Zalety i wady metody hydrometalurgicznej do odzysku metali z e-odpadów

Zalety	Wady
• Stosowane są różne środki ługujące do wytrącania konkretnych metali z odpadów elektronicznych m.in.: HNO_3, H_2SO_4, HCl, woda królewska, tiomocznik, cyjanki, NaCl, • Proces dokładny, • Proces przewidywalny, • Proces łatwy do nadzorowania, • Proces mało energochłonny, • Nie wymaga skomplikowanych oraz kosztownych urządzeń, • Mniejsze ilości lub brak niebezpiecznych gazów i pyłów.	• Wykorzystuje się dużą ilość różnego typu chemikaliów, które wymagają utylizacji lub unieszkodliwienia, • Metoda powolna, • Metoda czasochłonna, • Metoda wymaga dokładnego ługowania, • Wysoka toksyczność procesu, • Duże poniesione koszty, • Duża ilość wytwarzanych ścieków.

Źródło: [8÷10]

Hydrometalurgiczny odzysk metali z PCB jest obecnie kluczowym zagadnieniem. Podstawowe etapy odzysku metali ze zużytych sprzętów elektronicznych metodą hydrometalurgiczną składają się z kilku operacji. Ługowanie stałych odpadów elektronicznych odbywa się przy pomocy kwasu lub ługu. Ogólny schemat przetwarzania zużytych telefonów komórkowych został przedstawiony na rysunku 2.

Proces ługowania drukowanych płytek obwodowych może być prowadzony na wiele sposobów m.in.: ługowanie kwasem, ługowanie amoniakiem, ługowanie solą amonową, ługowanie chlorkiem, itp. Przykładowe metody badawcze w tym zakresie zostały przedstawione w dalszej części pracy.



Rysunek 2. Ogólny schemat przetwarzania zużytych telefonów komórkowych metodą hydrometalurgiczną [10, 11]

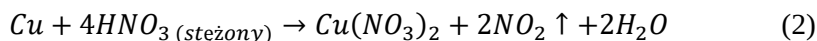
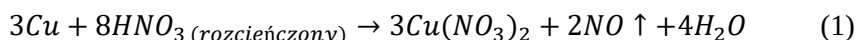
2. Ługowanie miedzi i innych metali towarzyszących ze zużytych drukowanych płytek obwodowych

2.1. Metody ługowania kwasem

Do odzysku metali ze zużytego sprzętu elektronicznego najczęściej stosowano kwasy nieorganiczne, w tym między innymi: kwas siarkowy (VI), kwas chlorowodorowy, kwas azotowy (V), a także wodę królewską.

Miedź może być bezpośrednio utleniana w celu wytworzenia azotanu (V) miedzi (II) przez rozcieńczony kwas azotowy (V) w temperaturze pokojowej, więc nie potrzebuje dodatkowego utleniacza [12-14]. Równania

reakcji miedzi z kwasem azotowym (V) rozcieńczonym i stężonym wyglądają następująco:

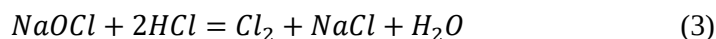


W pracy [15] wykorzystano kwas azotowy (V) do ługowania zużytych PCB. Wyługowany roztwór zawierał Ag, Cu i inne metale w postaci rozpuszczonej, podczas gdy Au i Pd otrzymano jako pozostałość. Przesącz poddano działaniu NaCl, aby strącić chlorek srebra, a następnie ługowano w KOH i H₂O₂, aby odzyskać 82,6% Ag. W pracy [16] do wstępnej obróbki odpadów elektronicznych zastosowano dwa rodzaje układu ługowania: H₂SO₄-HNO₃-H₂O-NaOH i H₂SO₄-HNO₃-H₂O-NOX. Lix84I oraz kwas siarkowy (VI) został użyty jako środek ekstrakcyjny. Uzyskano czystość miedzi powyżej 99,9%. W pracy [17] przeprowadzono ługowanie przy użyciu H₂SO₄ w obecności H₂O₂ w celu wyługowania miedzi ze zużytych drukowanych płytek obwodowych. Pozostałość otrzymaną po eksperymentach dalej poddano działaniu tiomocznika w obecności jonów Fe³⁺, uzyskując odzysk 85,76% Au i 71,36% Ag. Z kolei w pracy [18] badano ekstrakcję miedzi z PCB telefonu komórkowego przy użyciu CO₂(g) z H₂SO₄ + H₂O₂ jako współrozpuszczalnikiem. Obecność 20% H₂O₂ w roztworze 2 M i 2,5M H₂SO₄ doprowadziła odpowiednio do 87,35% i 88,79% rozpuszczania Cu, w ciągu 20 min. W pracy [19] porównano wydajność różnych kombinacji H₂SO₄, HCl+H₂SO₄ i HCl+HNO₃ do odzysku Sn i Cu ze zużytych PCB z komputerów. Kombinacja 3M HCl+1M HNO₃ wykazywała najwyższą ekstrakcję spośród wszystkich trzech testowanych kombinacji i uzyskała odzysk 98% cyny i 93% miedzi.

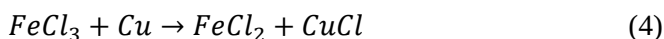
Dane literaturowe wskazują, iż wśród stosownych mediów ługujących kwas siarkowy (VI) w obecności utleniacza, jakim jest nadtlenek wodoru, wykazuje najlepsze wyniki ekstrakcji miedzi ze zużytych drukowanych płytek obwodowych telefonów komórkowych [20]. W pracy [11] prowadzono także badania z zastosowaniem H₂SO₄. Testowano jako utleniacz O₃, z obiecującymi wynikami.

2.2. Metoda ługowania chlorkiem

W pracy [21] przy użyciu CuCl₂ jako środka utleniającego, miedź z różnych odpadów została utleniona do Cu²⁺ w połączeniu z kompleksem chlorku miedzi, a następnie została poddana recyklingowi przez osadzanie elektrolityczne. Obliczona energia aktywacji reakcji ługowania wykazała, że proces ługowania soli chlorku miedzi jest kontrolowany w obszarze dyfuzyjnym. W pracy [22, 23] badano zachowanie miedzi w układzie Cl₂/Cl, z czego Cl₂ powstało w wyniku reakcji:



Cl₂ jest utleniaczem, a miedź występuje w postaci kompleksu chlorku miedzi (II) w roztworze. Wyniki eksperymentu potwierdziły, iż cząsteczki chloru gazowego mają znaczenie dla procesu rozpuszczania. Badania nad dynamiką systemu CuSO₄, NaCl, HCl wykazały, że Cu²⁺ był jednym z ważniejszych odczynników w procesie rozpuszczania. W pracy [24] zastosowano FeCl₃ oraz CuCl₂ do trawienia chemicznego miedzi. Przedstawiono wyniki, które wykazały, że szybkość wytrawiania chemicznego była wysoka w przypadku zastosowania FeCl₃ jako środka trawiącego. W przypadku chlorku żelaza (III) jako utleniacza, reakcje chemiczne przebiegały w następujący sposób:



Tak więc reakcja ma dwa odczynniki wytrawiające FeCl₃ i CuCl₂.

2.3. Metoda ługowania amoniakiem i solą amonową

W kilku badaniach skupiono również uwagę na ługowaniu miedzi amoniakiem i solą amonową z odpadów jakimi są drukowane płytki obwodowe. W obecności utleniacza jakim może być nadtlenek wodoru, amoniak lub sól amonowa mogą reagować z miedzią, tworząc miedziany kompleks amoniaku, w celu rozpuszczenia miedzi metalicznej [12]. W pracy [25] badano odzysk ultradrobnych cząstek Cu z metalowych składników ze zużytych PCB za pomocą połączonego procesu ługowania amoniakiem i ekstrakcji rozpuszczalnikami. Odzysk 96,7% Cu odnotowano dla temperatury 35°C, 2 M siarczanu (VI) amonu i amoniaku, stosunku fazy ciekłej do stałej 1:10 g/cm³, w czasie 120 min. Dodatkowo zwiększono odzysk aż do 99,6% Cu poprzez zastosowanie 50% LIX 84 w nafcie (3 minuty i pH 10). W pracy [26] użyto układu: amoniak-chlorek amonu-nadtlenek wodoru jako środka ługującego, który może selektywnie ługować miedź z drukowanych płytek obwodowych. Następnie użyto środka ekstrakcyjnego N910 do rozdzielenia ekstrakcyjnego miedzi i siarczanu. W pracach [12, 27-31] przeprowadzono także badania ługowania miedzi ze zużytych drukowanych płytek obwodowych. Zastosowano układ amoniak-sól amonowa zawierający jony kompleksowe amoniaku Cu (I) i Cu (II) jako środek ługujący. Wytworzono miedź elektrolityczną o wysokiej czystości poprzez: ługowanie, oczyszczanie i elektrolizę. Zbadali także proces ługowania alkalicznej soli amonowej ze zużytych PCB. Miedź utleniono do kompleksu Cu (I) za pomocą Cu (II). Dzięki kompleksowi amonu - Cu (II) można poprawić szybkość ługowania, z kolei kompleks amonu - Cu (I) prowadzi do zahamowania ługowania miedzi; wpływ temperatury na ługowanie nie był oczywisty. Następnie zbadali proces osadzania elektrolitycznego

roztworu po alkalicznym ługowaniu miedzi z odpadowego PCB, która wykazała, że aktualna wydajność ługowania miedzi była bliska 100%.

2.4. Inne metody ługowania

W obecności innych przeciwutleniaczy i środków kompleksotwórczych miedź można również rozpuszczać w $C_6H_8O_7$ lub Na_2SO_4 [12]. Kwas cytrynowy jako środek kompleksujący jest obecnie testowany przez wielu naukowców do odzysku miedzi, jednak w badaniach dotyczących odzyskiwania miedzi z PCB jest rzadko stosowany [12]. Przeprowadzono także badania rozpuszczania się folii miedzianej w roztworze hydroksyloaminy. Uzyskane wyniki wykazały, że hydroksyloamina działała także jako środek utleniający i kompleksujący [32].

3. Podsumowanie

Ze względu na coraz większą generację e-odpadów i ich niebezpieczny charakter, odpady te są potencjalnym problem na całym świecie. W ostatnim dziesięcioleciu skupiono się na procesach hydrometalurgicznych do odzysku metali z e-odpadów. Metoda hydrometalurgiczna otwiera nowe ścieżki w dziedzinie badań, biorąc pod uwagę globalny rozwój, rosnący popyt, a także wyczerpywanie zasobów naturalnych. Hydrometalurgiczne przetwarzanie odpadów elektronicznych ma wiele zalet, w tym m.in. możliwość odzysku cennych metali, oszczędność energii w porównaniu z produkcją podstawową, brak niebezpiecznych gazów i pyłów podczas procesu, ograniczenie działalności wydobywczej, a także redukcja ilości odpadów, czy niskie koszty kapitałowe. Metoda ta jest łatwiejsza do kontrolowania, przewidywalna, poziom dokładności jest wysoki, a także ma mniejszy wpływ na środowisko w porównaniu do metody pirometalurgicznej. Proces ługowania drukowanych płytek obwodowych przeprowadzany był przez wielu badaczy z zastosowaniem różnych środków ługujących. Dane literaturowe wskazują, iż najlepsze efekty ługowania miedzi z PCB zostały osiągnięte poprzez zastosowanie środka ługującego jakim jest H_2SO_4 oraz dodatkowego utleniacza - nadtlenu wodoru. Prowadzone są także badania nad zastąpieniem H_2O_2 innym utleniaczem. Wyniki przeprowadzonych testów z zastosowaniem H_2SO_4 z dodatkiem O_3 są obiecujące. Znalezienie nowych, jeszcze bardziej skutecznych technologii odzyskiwania metali z e-odpadów może mieć pozytywny wpływ globalny.

Literatura

1. Cui H., Anderson C.G.: Literature Review of Hydrometallurgical Recycling of Printed Circuit Boards (PCBs), Journal of Advanced Chemical Engineering 6, 142, 2016.
2. Balde K., Wang F., Huisman J., Kuehr R.: The Global E-Waste Monitor. United Nations University, IAS – SCYCLE, Bonn, Germany, 2015.
3. Willner J., Fornalczyk A.: Złom elektroniczny jako źródło metali szlachetnych, Przemysł chemiczny 90/(11), 2011, s. 517-521.

4. Canda L., Heput T., Ardelean E.: Methods for recovering precious metals from industrial waste, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 106, 2016.
5. Critical raw materials for the EU. In Report of the Ad-Hoc Working Group on Defining Critical Raw Materials; European Commission: Brussels, Belgium, 2010.
6. Chauhana G., Jadhaob R. P., Pantb K.K., Nigamb K.D.P.: Novel technologies and conventional processes for recovery of metals from waste electrical and electronic equipment: Challenges & opportunities – A review, Journal of Environmental Chemical Engineering 6, 2018, pp. 1288–1304.
7. Kaya M.: Recovery of metals and non-metals from electronic waste by physical and chemical recycling processes, Waste Management, 57, 2016, pp. 64-90.
8. Khaliq A., Rhamdhani M. A., Brooks G., Masood S.: Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective, Resources 3, 2014, pp. 152-179.
9. Namias J.: The Future of Electronic Waste Recycling in the United States: Obstacles and Domestic Solutions. Columbia University, New York, United States, 2013.
10. Tuncuk A., Stazi V., Akcil A., Yazici E.Y., Deveci H.: Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, Minerals Engineering 25, (2012), pp. 28-37.
11. Lisińska M., Saternus M., Willner J., Fornalczyk A.: The role of oxidizing agents in the leaching process electronic waste, Archives of Metallurgy and Materials, 63, 2, 2018, pp. 963-968.
12. Xua Y., Lia J., LiliLiua: Current status and future perspective of recycling copper by hydrometallurgy from waste printed circuit boards, Procedia Environmental Sciences, 31, 2016, pp. 162 – 170.
13. Nikhil D., Manih W., Vinay K.: Recovery of metals from electronic crap by hydrometallurgical route, Journal of Hazardous Materials, 19, 2001, pp. 23-26.
14. Tang Q.Y.: A new method of recovery of tungsten and copper metal from tungsten-copper alloy scraps by nitrate method, J Central South Forestry University, 17, 2, 1997, pp. 88-92 (in Chinese).
15. Naseri Joda N., Rashchi F.: Recovery of ultra-fine grained silver and copper from PC board scraps, Separation and Purification Technology, 92, 2012, pp. 36–42.
16. Zhang WX.: Pretreatment of electronic wastes and preparing copper by electrodeposition, Donghua University, 2007, 107 (in Chinese).
17. Behnamfard A., Salarirad M.M., Veglio F.: Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation, Waste Management, 33, 2013, pp. 2354–2363.
18. Calgaro C.O., Schlemmer D.F., da Silva M.D.C.R., Maziero E.V., Tanabe E.H., Bertuol D.A.: Fast copper extraction from printed circuit boards using supercritical carbon dioxide, Waste Management, 45, 2015, pp. 289–297.
19. Castro L.A., Martins A.H.: Recovery of tin and copper by recycling of printed circuit boards from obsolete computers, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 26, 2009, pp. 649–657.
20. Lisińska M., Saternus M., Willner J.: Research of leaching of the printed circuit boards coming from waste mobile phones, Archives of Metallurgy and Materials, 63, 1, 2018, s. 143-147.
21. Yu Z.X., Zhou B.N., Lu Z.H., et al.: Hydro-electro metallurgical process for recovering scrap from cuprous chloride solution, Shanghai nonferrous metals, 02, 1999, pp. 24-28, 35 (in Chinese).

22. Herreros O., Quiroz R., Viñals J.: Dissolution kinetics of copper, white metal and natural chalcocite in Cl_2/Cl – media, *Hydrometallurgy*, 51, 3, 1999, pp. 345-357.
23. Herreros O., Quiroz R., Restovic A., et al.: Dissolution kinetics of metallic copper with $\text{CuSO}_4\text{--NaCl--HCl}$, *Hydrometallurgy*, 77, 2005, pp. 183-190.
24. Cakir O.: Copper etching with cupric chloride and regeneration of waste etchant, *Journal of Materials Processing Technology*, 6, 2006, pp. 63-68.
25. Yang J.G., Wu Y.T., Li J.: Recovery of ultrafine copper particles from metal components of waste printed circuit boards, *Hydrometallurgy*, 121–124, 2012, pp. 1 – 6.
26. Hülya D., Cengiz Ö., M.Muhtar K., et al.: Determination of semi empirical kinetic model for dissolution of metallic copper particles in HNO_3 solutions. *Chemical Engineering and Processing*, 43, 8, 2004, pp. 1095-1100.
27. Koyama K., Tanaka M., Lee J.C.: Copper leaching behaviour from waste printed circuit board in ammoniacal alkaline solution. *Mater. Trans.*, 47, 7, 2006, pp. 1788-1792.
28. Koyama K, Tanaka M, Lee J.C.: Electrolytic copper deposition from ammoniacal alkaline solution containing Cu(I), *Mater. Trans.*, 47, 8, 2006, pp. 2076-2080.
29. Oishi T., Koyama K., Tanaka M., et al.: Influence of electrolyte on an energy-saving copper recycling process using ammoniacal alkaline solution, *Mater. Trans.*, 47, 11, 2006, pp. 2871-2876.
30. Oishi T., Koyama K., Tanaka M., et al.: Influence of ammonium salt on electro winning of copper from ammoniacal alkaline solution. *Electrochemical Acta*, 53, 2007, pp. 127-132.
31. Oishi T., Koyama K., Alam S., et al.: Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions, *Hydrometallurgy*, 89, 2007, pp. 82-88.
32. Huang W., Tamilmani S., Raghavan S., et al.: Dissolution of copper thin films in hydroxylamine-based solutions, *International Journal of Mineral Processing*, 72, 1-4, 2003, pp. 365-372.

Hydrometalurgiczny odzysk metali z e-odpadów

Słowa kluczowe: hydrometalurgia, środki ługujące, odpady elektroniczne, odzysk metali

Streszczenie: Ciągłe przybywająca ilość odpadów elektronicznych skłania do poszukiwań nowej, efektywnej metody przerobu tych odpadów. Metale są dominującymi materiałami w e-odpadach zarówno pod względem ilości, jak i wartości. Metoda hydrometalurgiczna wykorzystywana do odzysku metali z odpadów elektronicznych posiada wiele zalet w porównaniu do metody pirometalurgicznej, dlatego obecnie wzrosło zainteresowanie tej metody. W artykule przedstawiono przegląd dotychczasowych badań dotyczących hydrometalurgicznego odzysku metali z odpadów elektronicznych. Przedstawiono prace, w których do odzysku metali zastosowane zostały różne środki ługujące oraz wyniki tych procesów.

Hydrometallurgical metal recovery from e-waste

Keywords: hydrometallurgy, leaching agents, electronic waste, recovery metals

Abstract: The constantly increasing amount of electronic waste encourages the search for a new, effective method of processing this waste. Metals are the dominant materials in e-waste in both quantity and value. The hydrometallurgical method used to recover metals from electronic waste has many advantages over the pyrometallurgical method, which is why the interest in this method has increased. The article presents an overview of current research on hydrometallurgical recovery of metals from electronic waste. Works were presented in which various leaching agents were used for metal recovery and the results of these processes.

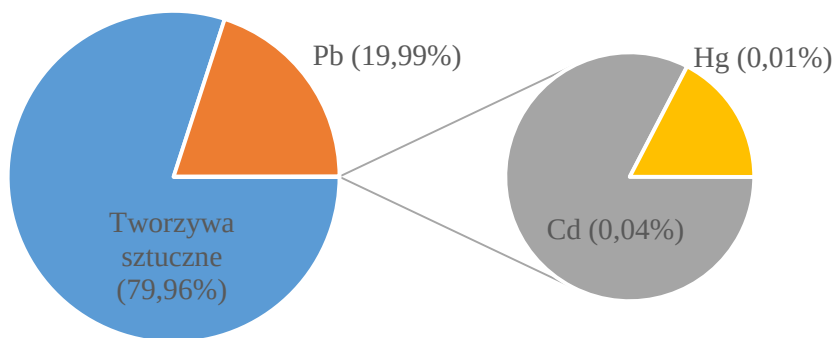
Piotr Latos¹, Magdalena Markiton²

Innowacyjna metoda utylizacji zużytej elektroniki z zastosowaniem cieczy jonowych

1. Elektrośmieci

W ostatnich dziesięcioleciach znacznie wzrosło korzystanie z urządzeń elektronicznych takich jak: komputery, telefony komórkowe, drukarki, gry elektroniczne, odtwarzacze. Badania wskazują, iż w 1994 roku około 20 milionów komputerów stało się przestarzałymi (7 milionów ton). W 2004 roku liczba ta wzrosła do ponad 100 milionów komputerów (35 milionów ton). W latach 1994-2003 łącznie około 500 milionów komputerów osiągnęło swój koniec okresu użytkowania. Komputery te zawierają około 2 872 000 ton tworzyw sztucznych, 718 000 ton ołowiu, 1363 ton kadmu oraz 287 ton rtęci (wykres 1.). Komputery stacjonarne stanowią tylko ułamek wszystkich e-odpadów [1]. Odpady elektroniczne, stanowią coraz większy problem. Zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny (WEEE - Waste of Electrical and Electronic Equipment) lub odpady elektroniczne (e-odpady) zawierają sporą ilość niebezpiecznych substancji, które mają negatywny wpływ na środowisko naturalne [2].

Skład niebezpiecznych substancji w komputerach

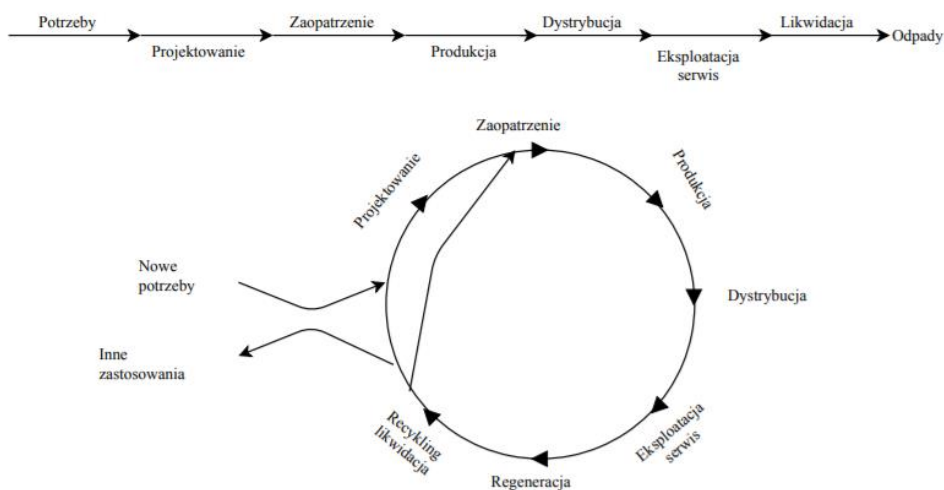


¹ Piotr.Latos@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://www.techorg.polsl.pl/>

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

Wykres 1. Procentowy udział materiałów wchodzących w skład komputerów [1]

29 lipca 2005 roku weszła w życie dyrektywa unijna 2002/96/WE, według której producent ponosi odpowiedzialność za recykling bądź dalszy proces odzysku ze zużytego wyrobu [3]. Można wyróżnić dwie ścieżki postępowania ze zużyтым towarem. Jest to tzw. cykl otwarty oraz cykl zamknięty życia odpadów (schemat 1.) [4].



Schemat 1. Cykl życia wyrobu: a) otwarty, b) zamknięty [4]

Otwarty cykl życia wyrobu zakłada, że zużyty produkt trafia na wysypisko śmieci. Natomiast zamknięty cykl życia, wskazuje na dalszy proces przerobu zużytego sprzętu i ponowne jego zagospodarowanie.

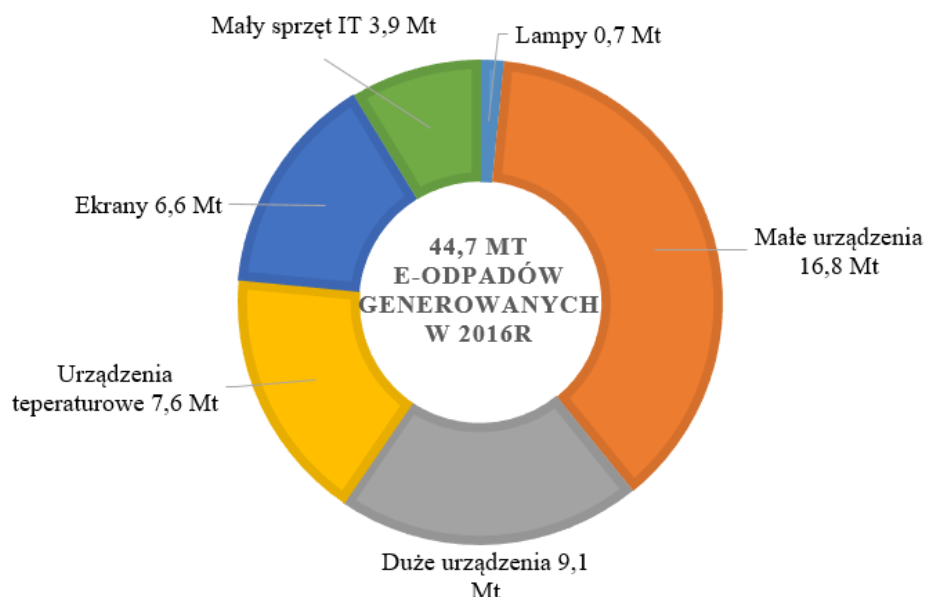
1.1. Statystyka

W skali światowej powstaje rocznie około 20-50 mln ton szkodliwych odpadów wytwarzanych ze sprzętów elektrycznych i elektronicznych. Co roku w samej Unii Europejskiej wytwarzane jest około 8 mln odpadów. Z roku na rok ilość ta zwiększa się, a średni przyrost szacowany jest na poziomie 3-5%. Rocznie na wysypiska śmieci trafia około 17 mln komputerów. Jest to spowodowane krótką żywotnością takiego sprzętu oraz jego bardzo szybkim rozwojem – obecnie konstruowane modele komputerów posiadają około 5 letni okres życia [5].

W myśl Konwencji Bazylejskiej z roku 1989, która mówi o „kontroli transgranicznego przemieszczania się i usuwania odpadów niebezpiecznych”, eksport e-odpadów jest ściśle zabroniony [6]. Jednakże wiele krajów nie stosuje się do niej i najwięcej niebezpiecznych odpadów elektronicznych i elektrycznych trafia do krajów słabo rozwiniętych, m.in. Ghany, Chin czy też Indii [7]. Odnotowano, iż tylko do Ghany miesięcznie trafia około 500

kontenerów e-odpadów z krajów wysoko rozwiniętych takich jak: USA, Niemcy, Finlandia czy też Szwecja [8].

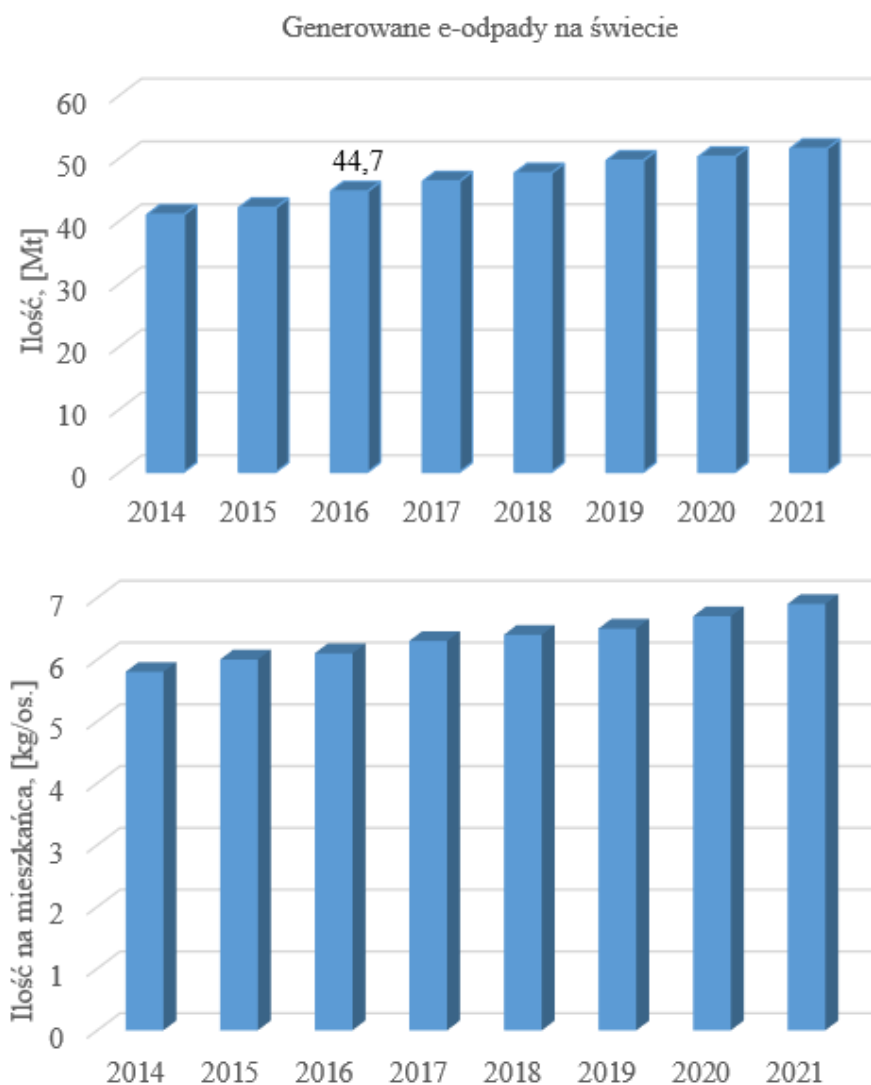
W raporcie z 2016 roku oszacowano, że w skład e-odpadów wchodzi głównie małe urządzenia elektryczne (16,8 Mt), natomiast duże urządzenia stanowią dwukrotnie mniejszą część (9,1 Mt). Mniejszą grupę stanowią urządzenia temperaturowe (7,6 Mt), ekrany (6,6 Mt), mały sprzęt komputerowy (3,9 Mt) oraz lampy (0,7 Mt) (wykres 2.) [9].



Wykres 2. Całkowita ilość e-odpadów elektronicznych w podziale na kategorie w 2016 roku [9]

Najnowsze dane literaturowe przedstawiają, iż całkowita ilość wytwarzanych e-odpadów w 2016 roku wyniosła około 44,7 miliona ton metrycznych (Mt), co w przeliczeniu na jednego mieszkańca daje 6,1 kg e-odpadu. Szacowano, iż w kolejnym roku światowe wytwarzanie e-odpadów przekroczy 46 Mt. Ocenia się, że do 2021 roku ilość e-odpadów wzrośnie do 52,2 Mt, przy rocznej stopie wzrostu od 3% do 4% (wykres 3.) [9].

Zgodnie z wymogami ustawowymi w 2016 roku, co najmniej 8,9 Mt e-odpadów zostało zgłoszonych jako formalnie zebrane i poddane recyklingowi przez oficjalny system odbioru. Niestety większość z nich, tj. 34,1 Mt e-odpadów generowanych w skali całego świata nie zostało udokumentowanych, co stanowi problem w skali globalnej, ponieważ liczba krajów objętych legislacją z roku na rok jest coraz większa. W 2014 ustawą tą objętych było 61 krajów natomiast już w 2017 roku było ich już 67.



Wykres 3. Światowy bilans oraz prognoza generowanych e-odpadów [9]

W roku 2016 większość e-odpadów powstała na terenie Azji, około 18,2 Mt co w przeliczeniu na jednego mieszkańca daje 4,2 kg odpadu. Z tej ilości około 2,7 Mt zebrano i poddano dalszemu procesowi przerobu. Oceania wygenerowała największą ilość e-odpadów w przeliczeniu na jednego mieszkańca (17,3 kg/osobę), jednakże w skali świata ze względu na małą liczbę ludności wytworzyła najmniejszą ilość odpadu na poziomie 0,7 Mt. Kontynent Europejski wraz z Rosją wytworzył e-odpady w przeliczeniu na mieszkańca 16,6 kg. Łącznie wytworzone odpady na terenie Europy wyniosły 12,3 Mt, z tego 4,3 Mt e-odpadów zostało poddanych recyklingowi. Najniższą wartość e-odpadów

wygenerowano w Afryce, wynosiła ona w przeliczeniu na mieszkańca 1,9 kg. Cały kontynent wygenerował 2,2 Mt e-odpadów, natomiast niespełna 1 % z tej wartości zostało udokumentowane, jako odpad zebrany i poddany procesowi recyklingu. Ameryka w tym samym roku wytworzyła 11,3 Mt e-odpadów (7 Mt Ameryka Północna, 3Mt Ameryka Południowa, 1,2 Mt Ameryka Środkowa). Cały kontynent wygenerował 11,6 kg odpadu na mieszkańca (tabela 1.) [9].

Tabela 1. Generowanie i przetwarzanie e-odpadów na poszczególnych kontynentach

Wskaźnik	Afryka	Ameryka	Azja	Europa	Oceania
Kraje w regionie	53	35	49	40	13
Ludność w regionie, [mln]	1 174	977	4 364	738	39
Ilość odpadów, [kg/mieszkańca]	1,9	11,6	4,2	16,6	17,3
Ilość odpadów, [Mt]	2,2	11,3	18,2	12,3	0,7
Udokumentowany recykling, [Mt]	0,004	1,9	2,7	4,3	0,04
Wskaźnik zbiórki w regionie	0%	17%	15%	35%	6%

Źródło: [9]

1.2. Konwencjonalne metody utylizacji

Podczas pracy z e-odpadami, zarówno w ogólnych procesach przetwarzania jak i w procesach recyklingu mogą zostać uwolnione niebezpieczne związki, które są zagrożeniem dla ludzi i środowiska. Ponadto w niektórych metodach odzysku mogą powstawać nowe niebezpieczne związki, takie jak dioksyny. W związku z tym, aby uniknąć negatywnego wpływu na zdrowie ludzkie i środowisko należy zapewnić należytą dbałość o e-odpady, począwszy od zbierania i przetwarzania, poprzez recykling i utylizację. Jednak e-odpady zawierają również cenne składniki, takie jak metale szlachetne oraz tworzywa sztuczne, które po oczyszczeniu i zregenerowaniu mogą być wartościowym materiałem.

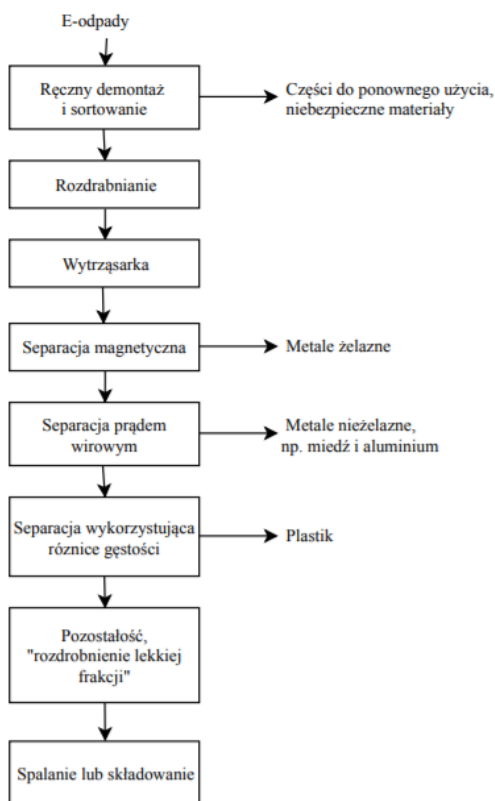
W krajach słabo rozwiniętych metody utylizacji e-odpadów polegają na ręcznym demontażu i sortowaniu, podgrzewaniu i kwaśnym ługowaniu płytek scalonych. Dalszy etap to rozdrabnianie, topienie i wytłaczanie tworzyw sztucznych, wypalanie drutów powlekanych tworzywem sztucznym oraz innych elementów. Czynności te są wykonywane głównie na świeżym powietrzu lub w słabo wentylowanych warsztatach i obejmują minimalne systemy kontroli.

Recykling e-odpadów w kontrolowanych warunkach na ogół można podzielić na dwie metody. W pierwszym przypadku e-odpady są demontowane i przetwarzane mechanicznie, dzięki czemu materiały można demontować i dalej odzyskiwać. W drugim etapie wykorzystuje się procesy metalurgiczne do odzyskiwania metali oraz różne inne procesy odzyskiwania tworzyw sztucznych i innych materiałów.

1.2.1. Ręczny demontaż i sortowanie

Pierwszym etapem recyklingu e-śmieci jest ich ręczny demontaż, który umożliwia odzyskiwanie całych jednorodnych części, które są wartościowe lub mogą być wielokrotnie wykorzystywane. Przykładowo mogą to być całe komponenty, metalowe, plastikowe lub szklane oraz niebezpieczne związki wymagające dalszej specjalnej obróbki, np. komponenty zawierające rtęć, baterie, wyświetlacze LCD. Po separacji składniki zawierające rtęć są zwykle wysyłane do wyspecjalizowanych zakładów odzysku rtęci lub do autoryzowanych spalarni odpadów niebezpiecznych. Baterie są zwykle wysyłane do przetwarzania w celu odzysku kadmu, niklu, rtęci i ołowiu. Ni, Hg i Pb mogą zostać odzyskane poprzez podgrzewanie akumulatorów w piecu, prowadząc do odparowania metali, które następnie kondensują w czystej postaci metalicznej.

1.2.2. Mechaniczne rozdrabnianie i separacja



Schemat 2. Pierwsze etapy procesu recyklingu e-opadów [10]

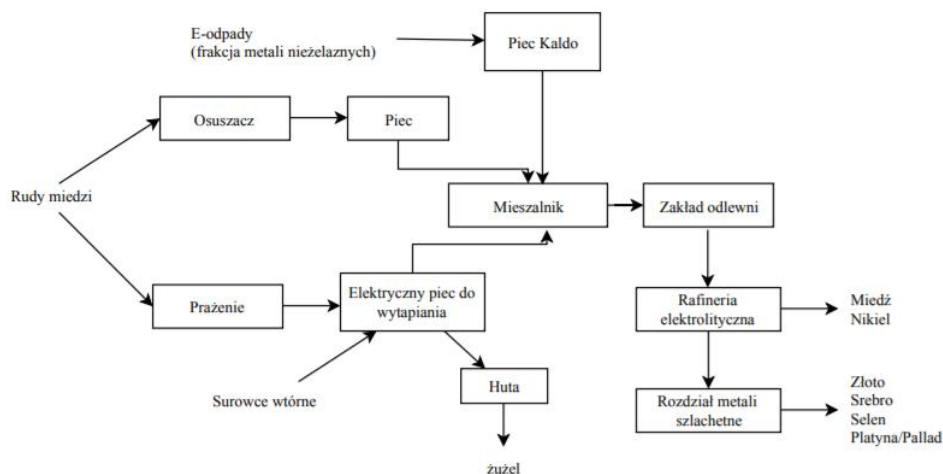
Wiele materiałów odpadowych jest wielkogabarytowych i nie nadaje się do recyklingu. Aby zwiększyć ich możliwości recyklingowe stosuje się proces rozdrabniania lub kruszenia. Po zmniejszeniu wielkości materiały są sortowane na określone frakcje wyjściowe w oparciu o ich specyficzne właściwości fizyczne, takie jak: waga, rozmiar, kształt, gęstość oraz właściwości elektryczne i magnetyczne. Typowymi procesami sortowania są: przesiewanie, separacja magnetyczna części żelaznych, separacja wykorzystująca prądy wirowe (przewodność elektryczna) oraz separacja metali nieżelaznych (np. miedzi i aluminium). Dodatkowo stosuje się ręczne sortowanie lub nowe techniki sortowania optycznego. Końcowe strumienie wyjściowe to zwykle następujące frakcje: frakcja magnetyczna (trafia do hut stali), frakcja aluminiowa (trafia do hut aluminium), frakcja miedzi (kierowana do hut miedzi) oraz w niektórych przypadkach różne frakcje tworzyw sztucznych. Zwykle na tym etapie powstaje również frakcja odpadów, która składa się między innymi z mieszaniny odpadowych tworzyw sztucznych, szkła, drewna oraz gumy. Odpadowa frakcja, która często nazywana jest „lekką frakcją rozdrabniającą”, wysyłana jest do dalszego przetwarzania, spalania lub składowania.

Na schemacie 2. zobrazowano pierwsze etapy typowego procesu recyklingu e-odpadów [10].

1.2.3. Procesy metalurgiczne

Dalsze przetwarzanie i oczyszczanie frakcji zawierających metal odbywa się w procesach metalurgicznych, takich jak procesy pirometalurgiczne, w których topią się metale, oraz procesy hydrometalurgiczne, w których rozpuszczają się metale. Przetwarzanie pirometalurgiczne odbywa się w hutach miedzi. W tym procesie rozdrobnione skrawki są spalane w piecu lub w stopionej kąpeli w celu usunięcia plastiku. W tym samym czasie metale, takie jak żelazo, ołów i cynk, przekształcają się w tlenki, które zostają utrwalone w żużlu opartym na krzemionce. Stop, który zawiera głównie miedź (ale także srebro, złoto, pallad, nikiel, selen, tellur i cynk) jest dalej rafinowany w konwertorze i piecu anodowym, gdzie jest odlewany na anody z miedzią o czystości przekraczającej 99 %. Pozostały 1 % zawiera inne metale, które można odzyskać, w tym metale szlachetne. Metale na anodach są następnie rafinowane i odzyskiwane przez elektrolizę w kwasowym roztworze. Procesy metalurgiczne mogą być prowadzone przez przemysł metalurgiczny, który zwykle jest przeznaczony do wydobywania metali z rud, gdzie złom elektroniczny stanowi jedynie niewielką część surowca. Istnieje jednak kilka dużych przemysłów metalurgicznych na świecie, które przetwarzają większe ilości odpadów elektronicznych. To tak zwane "zintegrowane" huty, które przetwarzają wiele różnych rodzajów materiałów zawierających miedź, np. Boliden w Szwecji, Umicore w Belgii, Noranda w Kanadzie, Norddeutsche Affinerie AG w Niemczech i Dow Chemical System w Japonii. Termin "zintegrowany" jest używany do definiowania hut, ponieważ stanowi wyrafinowaną kombinację kilku jednostek metalurgicznych i chemicznych, które są ściśle ze sobą powiązane i zaprojektowane do

współpracy. Przebieg procesu stosowanego w zakładzie w Boliden przedstawiono na schemacie 3. W tym zakładzie do typowego procesu otrzymywania miedzi z rud po ich wstępnym wypaleniu w piecu dodaje się frakcję metali nieżelaznych pochodzącą z elektroodpadów. Wstępnie frakcja ta została stopiona w piecu Kaldo. Tak wymieszana frakcja z przygotowaną rudą miedzi trafia do odlewni i następnie jest poddawana procesowi rafinacji elektrolitycznej i procesom metalurgicznym w celu uzyskania miedzi, niklu, złota, srebra, selenu oraz stopu platyny z palladem [10].



Schemat 3. Odzysk miedzi i metali szlachetnych z koncentratu rudy, złomu i e-odpadów w zakładzie Boliden [10]

Procesy hydrometalurgiczne są zwykle stosowane po procesach pirometalurgicznych do końcowego rafinowania metali, ale mogą być również stosowane jako alternatywa dla procesów pirometalurgicznych. Procesy hydrometalurgiczne mają wiele zalet: są znacznie mniej energochłonne, bardziej dokładne, bardziej przewidywalne i łatwiej kontrolowane. Główne etapy w obróbce hydrometalurgicznej obejmują metody kwasowego lub ługowego wmywania stałego materiału. Ługujące rozpuszczalniki to zwykle roztwory cyjanku, tiomocznika, tiosiarczanu i wodorotlenku sodu. Kwasy wykorzystywane w obróbce hydrometalurgicznej to zazwyczaj kwas siarkowy, azotowy, chlorowodorowy czy woda królewska. Metale będące przedmiotem zainteresowania są następnie izolowane z roztworów i zateżane za pomocą takich procesów jak: ekstrakcja rozpuszczalnikowa, strącanie, cementowanie, adsorpcja, wymiana jonowa, filtracja czy destylacja [10].

1.2.4. Recykling tworzyw sztucznych

Rozdzielanie zwykle odbywa się za pomocą technik takich jak: przesiewanie, rozdzielanie gęstości, separacja elektrostatyczna (np. separacja tryboelektryczna) i separacja powietrzna, w połączeniu z różnymi etapami zmniejszania wielkości,

takimi jak mielenie lub granulowanie. Podjęto również próby opracowania alternatywnych metod recyklingu tworzyw sztucznych, takich jak techniki pirolizy i depolimeryzacji, w których tworzywa sztuczne przetwarzane są na koks, gaz koksowniczy, a także inne chemikalia. Natomiast nie ma doniesień o aplikacji przemysłowej recyklingu tworzyw sztucznych z e-odpadów.

Recykling w kontrolowanych warunkach, przeprowadzanych w obiektach dostosowanych do ich przeznaczenia, jest znacznie lepszy z punktu widzenia ryzyka, zarówno dla pracowników, lokalnych mieszkańców jak i dla środowiska. Jednak podczas tych działań mogą również wystąpić zagrożenia. Dla pracowników największym ryzykiem jest narażenie na działanie pyłu podczas demontażu, rozdrabniania i rozdzielania e-odpadów, a także podczas kolejnych procesów pirometalurgicznych. Ponadto pracownicy mogą być narażeni na substancje lotne, takie jak rtęć, które mogą zostać przypadkowo uwolnione podczas rozdrabniania składników. W odniesieniu do środowiska i populacji największe zagrożenie powstaje podczas procesów pirometalurgicznych oraz podczas innych procesów wysokotemperaturowych, takich jak te wykorzystywane podczas recyklingu tworzyw sztucznych i spalania odpadów reszkowych. Podczas nich mogą być emitowane znaczne ilości chlorowanych i bromowanych dioksyn, a także innych chlorowanych i bromowanych związków, natomiast w przypadku procesów pirometalurgicznych może być emitowany szeroki zakres szkodliwych metali. Warto również podkreślić fakt, iż stosowanie wysokotemperaturowych metod odzysku metali jest związane z wysokimi kosztami. Dlatego też obserwuje się w ostatnich latach wzrastające zainteresowanie badaniami dotyczącymi nowych metod recyklingu e-odpadów, w których stosuje się niskie temperatury oraz ogranicza się emisję szkodliwych związków do otoczenia [10].

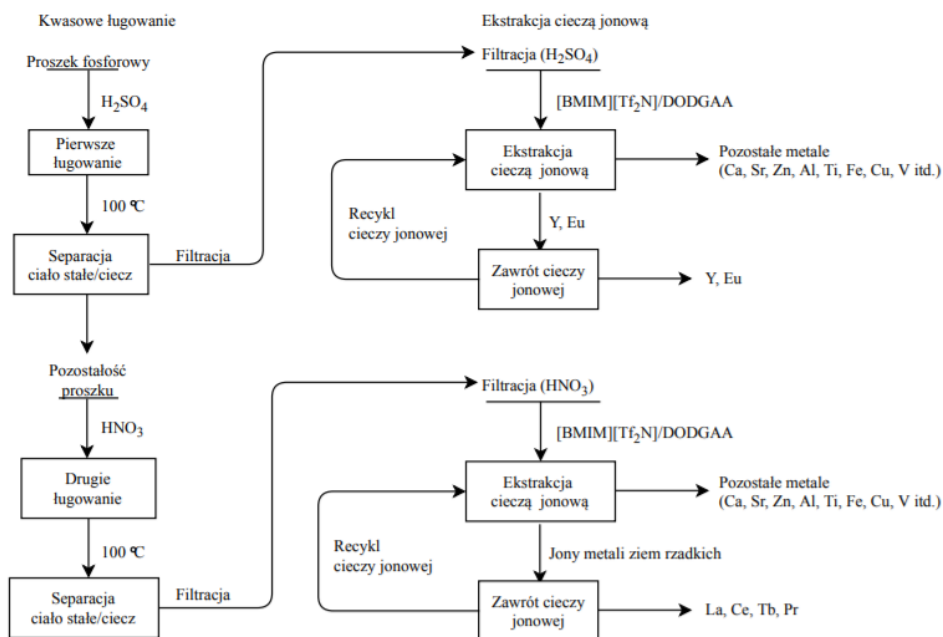
2. Ciecze jonowe

Ciecze jonowe są to związki posiadające organiczny kation oraz organiczny bądź nieorganiczny anion, których temperatura topnienia wynosi poniżej 100°C. Powodem gwałtownego wzrostu zainteresowania tymi związkami są ich ciekawe właściwości fizykochemiczne. Są to związki niepalne, o znikomej prężności par, wysokiej stabilności elektrochemicznej i termicznej, a synteza wielu z nich jest bardzo prosta i tania. Ciecze jonowe można stosować jako rozpuszczalniki wielu związków. Ze względu na szeroką gamę możliwości syntezy tych związków można zaprojektować ciecz jonową tak, aby miała konkretne właściwości [11]. Opracowanie taniej oraz ekologicznej metody przetwarzania e-odpadów pozostaje wyzwaniem. Wielu badaczy próbuje zastosować ciecze jonowe jako idealne rozpuszczalniki do odzysku drogich materiałów z zużytej elektroniki, w celu selektywnego rozpuszczenia konkretnego metalu.

2.1. Konwencjonalne metody utylizacji

W ostatnich czasach obserwuje się spadek recyklingu odpadowych płytek scalonych (WPCB - waste printed circuit boards). Jest to związane z niską wydajnością recyklingu oraz negatywnym wpływem na środowisko i zdrowie ludzkie. Dlatego też, w celu oddzielenia elementów elektronicznych oraz lutów cyny od płytki scalonej, opracowano przyjazny dla środowiska odzysk płytek poprzez ogrzewanie ich w rozpuszczalniku z cieczą jonową. Zastosowano ciecz [BMIM][BF₄] ze względu na odpowiednią lepkość, niski koszt produkcji oraz dobrą rozpuszczalność składników metalicznych. Po 12 minut moczenia płytki w roztworze w temperaturze 250 °C oddzielono prawie 90% komponentów elektronicznych. Zastosowaną ciecz jonową można ponownie wykorzystać w kolejnym procesie. Optymalna temperatura ogrzewania (250 °C) jest niższa od stosowanej w standardowych warunkach pirolizy płytek odpadowych (270-280 °C). W metodzie pirolitycznej należy stosować również dodatek tlenu, który generuje dużo niebezpiecznych substancji, podczas gdy w zaproponowanej metodzie proces prowadzi się bez udziału dodatkowego czynnika gazowego [12].

Zaproponowany proces jest przyjazny dla środowiska i wysoce wydajny. Ze względu na niski koszt oraz wysoką wydajność może on znaleźć aplikacyjne zastosowanie w skali przemysłowej do odzysku cyny oraz separacji elementów elektronicznych z odpadowych płytek scalonych.

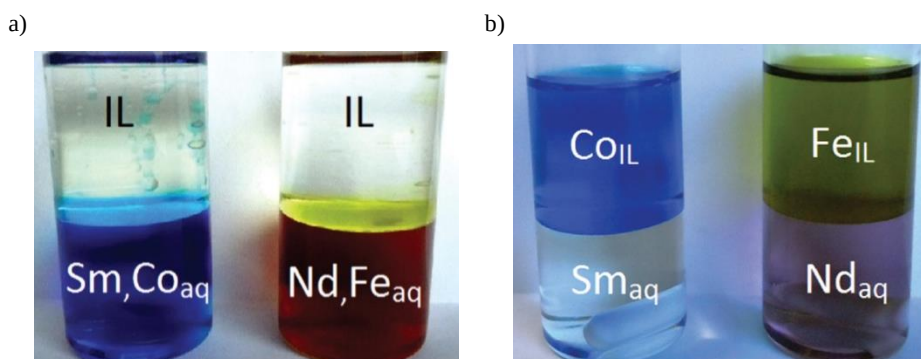


Schemat 4. Odzysk pierwiastków ziem rzadkich z odpadowej lampy fluorescencyjnej, za pomocą ekstrakcji cieczą jonową [13]

Metale ziem rzadkich stały się jednym z najważniejszych zasobów, szeroko stosowanych jako materiały funkcjonalne w przemyśle ze względu na dobre właściwości optyczne, elektryczne i magnetyczne. Biorąc pod uwagę słabą dostępność niektórych surowców, zwłaszcza odpady luminoforów są postrzegane jako potencjalne zasoby, które mogą być wykorzystywane. Luminofory można podzielić na 4 układy. Są to układy fosforanów, glinianów, boranów i krzemianów. Zbadano proces recyklingu proszku fosforowego, znajdującego się w lampach fluorescencyjnych, za pomocą kombinacji dwustopniowej: ługowania kwasem i ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika – cieczy jonowej. Zobrazowano to na schemacie 4 [13].

Do ekstrakcji i odzysku pierwiastków ziem rzadkich zastosowano kwas N,N-dioktyldiglikolowy (DODGAA) w połączeniu z cieczą jonową [BMIM][NTf₂]. Itr (Y) i Europ (Eu) są ługowane w pierwszym etapie za pomocą 5 molowego roztworu kwasu siarkowego w 100 °C przez 6 h, otrzymując wydajność odpowiednio 99,5% i 95,5%. W drugim etapie ługowania ponad 90% lantanu (La), Ceru (Ce) i Terbu (Tb) zostało wypłukanych 5 molowym roztworem kwasu azotowego w temperaturze 100 °C, jednak współczynnik wymywania Prazeodymu (Pr) pozostał na poziomie około 25%. Kwas N,N-dioktyldiglikolowy w połączeniu z cieczą jonową okazał się skuteczny do selektywnej ekstrakcji pierwiastków ziem rzadkich z odpadowych lamp fluorescencyjnych. Dzięki tej metodzie udało się odzyskać z zużytych luminoforów takie pierwiastki jak: Y, Eu, La, Ce i Tb z wysoką wydajnością i czystością [13].

Kolejni badacze przeprowadzili eksperyment dotyczący rozdziału metali znajdujących się w roztworze za pomocą cieczy jonowej. Badano metale, których nie da się oddzielić metoda metalurgiczną. Zastosowano dwie pary metali: samar i kobalt oraz neodym i żelazo. W badaniach zastosowano 8,5 molowy roztwór kwasu solnego oraz chlorek triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy jako ciecz jonową. Dodano najpierw sole metali do roztworu kwasu i cieczy jonowej, a następnie całość wymieszano (rysunek 1.)



Rysunek 1. Rozdział metali za pomocą cieczy jonowej: a) przed zmieszaniem, b) po zmieszaniu [14]

Na powyższym zdjęciu widać, iż w pierwszym przypadku cała sól kobaltu rozpuściła się w cieczy jonowej, a sól samaru została w warstwie wodnej, natomiast w drugim przypadku sól żelaza rozpuściła się w cieczy jonowej, a w warstwie wodnej została sól neodymu. Jest to spowodowane lepszą zdolnością kompleksowania kobaltu od samaru i żelaza od neodymu. Zastosowanie cieczy jonowej do rozdziału metali nie dość, że zwiększa skuteczność rozdziału w porównaniu do metody wysokotemperaturowej to pozwala na rozdział tych metali już w temperaturze pokojowej [14].

Z powyższych danych literaturowych można wnioskować, że obserwuje się wzmożone zainteresowanie wykorzystania cieczy jonowych w obszarze recyklingu e-odpadów. Dzięki ich zastosowaniu można otrzymywać metale o wysokiej czystości w niższej temperaturze niż w procesach klasycznych. Jest to temat dotychczas relatywnie rozpoznany, natomiast może się okazać perspektywiczny na przełomie kolejnych dekad ze względu na coraz większe ilości e-odpadów zalegających na wysypiskach śmieci.

Literatura

1. Widmer R., Oswald-Krapf H., Sinha-Khetriwal D., Schnellmann M., Bonia H.: Global perspectives on e-waste, Elsevier, (Gallen) 2005.
2. Cui J., Zhang L.: Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, Elsevier, (Trondheim) 2008.
3. Dyrektywa 2002/96/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 lipca 2005 w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (WEEE).
4. Reay E.: Resorce Sustainment. PAWS, Multis Ltd, (Galway) 1995.
5. Woynarowska A.: współczesne metody recyklingu odpadów elektronicznych, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, (Kraków) 2012.
6. Konwencja bazylejska – Dz.U.95.19.88 z dnia 27 lutego 1995 o kontroli transgranicznego przemieszczania i usuwania odpadów niebezpiecznych.
7. Zhang K., Schnoor J. L., Zeng E. Y.: E-Waste Recycling: Where Does It Go from Here?, Environmental Science & Technology, (Guangzhou) 2018.
8. Göbel A.: Toxic City". E-śmiećnisko Zachodu w Afryce, Deutsche Welle, (Bonn) 2018.
9. Baldé, C. P., Forti, V., Gray V., Kuehr R., Stegmann P.: The Global E-waste Monitor Quantities, Flows, and Resources, International Solid Waste Association (Bonn) 2017.
10. Lundstedt S.: Recycling and disposal of electronic waste Health hazards and environmental impacts, CP Gruppen AB, (Bromma) 2011.
11. MacFarlane D. R., Seddon K. R.: Ionic Liquids—Progress on the Fundamental Issues, CSIRO Publishing, (Clayton) 2007.
12. Zeng X., Li J., Xie H., Liu L.: a A novel dismantling process of waste printed circuit boards using water-soluble ionic liquid, Elsevier, (Beijing) 2013.
13. Wu Y., Yin X., Zhang Q., Wang W., Mu X.: The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: A review of processes and technologies, Elsevier (Beijing) 2014.
14. Hoogerstraete T. V., Wellens S., Verachtert K., Binnemans K.: Removal of transition metals from rare earths by solvent extraction with an undiluted

phosphonium ionic liquid: separations relevant to rare-earth magnet recycling, The Royal Society of Chemistry, (Heverlee) 2013.

Innowacyjna metoda utylizacji zużytej elektroniki z zastosowaniem cieczy jonowych

Słowa kluczowe: Recykling, cieczy jonowe, elektroodpady, odzysk metali.

Streszczenie: W ostatnich latach znacząco wzrosło korzystanie z urządzeń elektronicznych. Kupowanie nowego sprzętu elektronicznego wiąże się często z utylizacją starego urządzenia. Gromadzenie tak dużych ilości elektrośmieci staje się bardzo poważnym zagrożeniem dla środowiska naturalnego i ludzi. Wiele krajów wysyła i składowe odpady na nielegalnych wysypiskach w krajach Afrykańskich bądź Azjatyckich. Obecnie znane metody metalurgiczne recyklingu nie pozwalają w pełni na przyjazny dla środowiska i ekonomiczny sposób przetworzyć zużytej elektroniki. Poszukiwanie nowych metod recyklingu elektrośmieci jest bardzo ważnym zagadnieniem. Ciecze jonowe to związki, które są zdolne do rozpuszczania szerokiej gamy związków. Zastosowanie ich do recyklingu zużytej elektroniki pozwoliłoby na poprawienie ekonomiki procesu (proces niskotemperaturowy) bez negatywnego oddziaływania na środowisko naturalne.

An innovative method of utilization of used electronics with the use of ionic liquids

Keywords: Recycling, ionic liquids, electro waste, metal recovery.

Abstract: In the recent years, the use of electronic devices has significantly increased. Buying a new electronic equipment often involves the disposal of an old device. The collection of large amounts of electro-waste becomes a very serious threat to the environment and people. Many countries use to send and store waste on illegal landfills in African or Asian countries. Currently known metallurgical methods do not fully allow for environmentally friendly and economic processes for utilization of waste electronics. The search for new methods of recycling electro-waste is a very important issue. Ionic liquids are compounds that are capable of dissolving a wide range of compounds, are both non-flammable and have a low vapour pressure. Applying them to the recycling of used electronics would allow to improve the economics of the process at low temperatures without adversely affecting the natural environment.

Julian Malaka¹

Maszynowe uczenie się przez obserwację i pomiar

1. Opis prowadzonych badań

W procesie uczenia się przez robot wykonywania zadań związanych z produkcją istotą nie jest samo odtwarzanie czynności przez maszynę, ale analiza tego co i z jakim skutkiem jest wykonywane oraz przełożenie tego na pracę robota. Jest to podejście zadaniowe, które wymaga inteligencji i autonomiczności maszynowej pod kątem prowadzenia procesu, by z działań wynikał oczekiwany rezultat. Inspiracją opisywanego sposobu maszynowego uczenia się jest proces poznawczy występujący w naturze, m.in. u ludzi, który bazuje na obserwacji i identyfikacji zmian w otoczeniu [1]. W mechanizacji i automatyzacji używa się maszyn do zadań pierwotnie wykonywanych przez ludzi, jednak nie dąży się do dokładnego odtworzenia sposobu ich wykonywania. W robotyce, mimo że manipulatory mają budowę antropomorficzną, z uwagi na możliwości pomiarowe oraz wykonawcze procesy przebiegają inaczej niż w przypadku pracy ludzi. Podstawowym problemem jest sprecyzowanie zasad uczenia się przez robot, czyli określenie co i jak ma być monitorowane oraz w jaki sposób pozyskane informacje przetwarzać.

1.1. Hipoteza badawcza

Celem badań jest weryfikacja hipotezy o możliwości uczenia się, na podstawie obserwacji i pomiarów, wykonywania zadań produkcyjnych przez robot. Zakłada się, że pozyskiwanie przez maszynę informacji na temat prowadzenia czynności technologicznych może odbywać się w sposób zbliżony do obserwacyjnego uczenia się, występującego u ludzi.

2. Plan badań

Prace prowadzone są według prezentowanego planu. Jest to zestawienie głównych etapów realizacji badań, składających się z szeregu różnych czynności. Ich wykonanie ma umożliwić osiągnięcie szczegółowych celów badawczych, pozwalających ostatecznie zweryfikować stawianą hipotezę.

1. Przeprowadzenie analizy badań o tematyce zbliżonej do rozważanego zagadnienia pod kątem wiedzy o możliwościach uczenia się przez robot na podstawie obserwacji i pomiarów.

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

2. Sprecyzowanie problemów związanych z rozważanym zagadnieniem i zaproponowanie ich rozwiązań na podstawie dostępnej wiedzy oraz własnych koncepcji.
3. Opracowanie modelu działań, dzięki którym robot, na podstawie obserwacji i pomiarów, mógłby uczyć się wykonywania czynności produkcyjnych.
4. Analiza możliwości zaprojektowania i zrealizowania systemów do przeprowadzania działań niezbędnych w rozważanym procesie uczenia się przez robot.
5. Przygotowanie laboratoryjnego stanowiska do eksperymentów, związanych z praktyczną weryfikacją opracowywanych zasad i procedur.
6. Zastosowanie komputerowych narzędzi symulacyjnych do eksperymentalnej weryfikacji opracowywanego sposobu prowadzenia procesu uczenia się przez robot.
7. Zastosowanie rzeczywistego robota przemysłowego na stanowisku laboratoryjnym do eksperymentalnej weryfikacji opracowywanego sposobu prowadzenia procesu maszynowego uczenia się.
8. Przeprowadzenie, na podstawie wniosków z prowadzonych eksperymentów, walidacji lub korekty opracowywanego modelu działań, dzięki którym robot mógłby uczyć się wykonywania czynności produkcyjnych przez obserwację i pomiar.
9. Podsumowanie projektu, wyciągnięcie wniosków z jego rezultatów i weryfikacja postawionych hipotez.

2.1. Spodziewane rezultaty

Rozważania nad prezentowanym tematem mają skutkować opracowaniem modelu procesu maszynowego uczenia się w przedstawiony sposób (w przypadku stwierdzenia poprawności stawianej hipotezy) bądź wykazaniem, że obrana koncepcja jest niewłaściwa i określeniem problemów związanych z jej realizacją. Przypuszcza się, że w wyniku prowadzonych prac zostanie pozyskana nowa wiedza z zakresu sztucznej inteligencji w robotyce przemysłowej, będąca podstawą do prowadzenia badań stosowanych oraz inspiracją dalszych koncepcji i prac naukowych.

3. Znaczenie badań

Koncepcja uczenia się wykonywania zadań produkcyjnych przez robot, będąca przedmiotem badań, dotyczy rozwoju sztucznej inteligencji w robotyce. Obecnie jeszcze rola robotów przemysłowych w większości sprowadza się do precyzyjnego odtwarzania ruchów według stałego, ściśle określonego programu. Adaptacyjność robotów jest kolejnym krokiem w dążeniu do automatyzacji działań wytwórczych, gwarantującym wysokie poziomy bezpieczeństwa i wydajności. Zaobserwować można zapotrzebowanie na rozwiązania umożliwiające łatwe przystosowywanie narzędzi do zmian w procesach produkcyjnych [2]. Charakter wytwarzania w wielu gałęziach

rynku zmienia się z masowego na jednostkowy, związany z dokładną parametryzacją produktu przez zamawiającego, a przez to wymagający częstych modyfikacji działania maszyn. Coraz bardziej popularna staje się również kooperacja ludzi i robotów, przy której kluczowe są odpowiednie odczytywanie ruchów człowieka oraz reagowanie na nie, by współpraca była możliwa i przebiegała w sposób bezpieczny [3]. Rozwój robotyki w kierunku adaptacyjności i inteligencji maszynowej wymaga dążenia do zautomatyzowania procesów identyfikacji i analizy czynności, jak również wyciągania wniosków na temat ich rezultatu i sposobu wykonywania. Posiadanie takich możliwości jest niezbędne do autonomicznej pracy maszyn, polegającej na kształtowaniu i stosowaniu wzorców działania w określonych okolicznościach [4, 5]. Prowadzenie prezentowanych badań ma ostatecznie skutkować poznaniem zależności i procedur, dotyczących opisywanego procesu uczenia się przez robot, co mogłoby stanowić bazę do późniejszych prac wdrożeniowych. W kolejnych etapach rozważań poszukiwane będą możliwości technicznej realizacji układu robotycznego do wykonywania zakładanych zadań. Dotyczy to między innymi zagwarantowania odpowiednich poziomów dokładności i szybkości pomiarów oraz obliczeń, by całość mogła sprawnie działać. W dalszej perspektywie zdobyta wiedza mogłaby posłużyć do zastosowania uczenia się robotów przez obserwację i pomiar w konkretnych procesach produkcyjnych.

3.1. Obecny stan wiedzy

W źródłach naukowych opisane są metody uczenia się występujące u organizmów żywych. Standardowe układy mechaniki i automatyki, wyręczające człowieka, z reguły odbiegają w swej budowie oraz sposobie pracy od naturalnych wzorców, co jest bardzo często podyktowane ograniczeniami technicznymi. Konieczne jest więc poszukiwanie i badanie koncepcji, pozwalających na implementację pewnych zjawisk – w tym przypadku uczenia się – w pracy maszyn. Natura jest dla inżynierów bardzo inspirująca, a chęć odtworzenia określonych procesów za pomocą urządzeń prowadzi do nowych odkryć i opracowywania coraz bardziej zaawansowanych rozwiązań technicznych. W obszarze rozważań związanych z robotyką krzyżują się metody funkcjonowania maszyn i ludzi, choćby z uwagi na zagadnienie ich kooperacji, którego popularność stale rośnie. Nacisk kładzie się na obsługę robotów w trybie zadaniowym, w którym nie określa się sztywno sposobu, w jaki coś ma być wykonane, lecz jaki ma być tego rezultat. W rozpatrywanym przypadku problemem jest określenie rodzaju i sposobu prowadzenia działań, dzięki którym robot, na podstawie obserwacji i pomiarów, pozyskałby informacje o przebiegu oraz rezultacie danych czynności, nauczyłby się ten rezultat osiągać i mógłby swoją pracę udoskonalać. Konieczne jest ustalenie wytycznych co do obserwacji elementów otoczenia robota, rodzaju pomiarów i dokładności, z jaką trzeba byłoby je wykonywać, priorytetów podczas monitorowania poszczególnych parametrów oraz tworzenia wszelkich zależności niezbędnych do skutecznego

przewodzenia opisywanego procesu maszynowego uczenia się. Metody wszystkich działań będących składowymi prezentowanego trybu pracy robota muszą być ściśle dopasowane do specyficznych warunków i wymagań związanych z wykonywaniem zadań produkcyjnych. W różnych obszarach zastosowań istnieją pewne rozwiązania problemów zbliżonych do tych dotyczących przedstawianego zagadnienia. W dalszej części prac rozwiązania te będą weryfikowane pod kątem ich przydatności w rozważanych okolicznościach i ewentualnie zostaną zaproponowane ich modyfikacje, by można było z nich skorzystać w dążeniu do osiągnięcia zamierzonych celów.

3.2. Wpływ badań na rozwój dyscypliny

Zgłębienie zagadnienia uczenia się przez robot wykonywania zadań produkcyjnych na podstawie obserwacji i pomiarów ma prowadzić do opracowania nowego sposobu obsługi robotów przemysłowych. W zakładanym sposobie pracy robota nie występuje tekstowe programowanie działań, które ma on wykonywać, lecz ich demonstrowanie. Podobnie, jak w przypadku ludzkiego uczenia się, maszyna miałaby zarejestrować zdarzenia składające się na wykonanie danego zadania i na podstawie zgromadzonych informacji ustalić co i jak należy w określonych sytuacjach zrobić, by osiągnąć pożądany rezultat. W ten sposób odbywałoby się formułowanie poleceń do wykonania przez robot. Opracowanie, a następnie wdrożenie, takiego trybu pracy robotów byłoby innowacyjnym osiągnięciem, które mogłoby zmienić sposób funkcjonowania tych maszyn w warunkach przemysłowych. Źródłem informacji o konieczności podjęcia w danych okolicznościach określonych czynności byłaby obserwacja zachowania się obiektów w otoczeniu robota. Proces uczenia się pozwoliłby na wypracowanie wzorców ruchów, gwarantujących unikanie kolizji i innych zagrożeń. Rozszerzyłoby to możliwości współdzielenia obszaru pracy przez ludzi i maszyny w sytuacjach, w których dziś jeszcze stosują się fizyczne bariery ze względów bezpieczeństwa. Tak jak człowiek, przez doświadczenie w wykonywaniu pracy i analizę jej rezultatów podnosi swoje zdolności, tak robot byłby w stanie na bieżąco weryfikować swoje ruchy i trajektorie, by je udoskonalać. Rozwój robotyki w tym kierunku mógłby prowadzić do sytuacji, w której roboty przemysłowe automatycznie dostosowywałyby swoje działania do zmian w otoczeniu (wywołanych na przykład aktywnością ludzi lub innych maszyn w obszarze ich pracy), ponieważ uczyłyby się, jak reagować na zmiany, by zachować wysokie poziomy bezpieczeństwa i wydajności.

Zakładając, że w wyniku realizacji dalszych prac badawczych zostanie opracowany precyzyjny model działań pozwalających na maszynowe uczenie się w proponowany sposób, w robotyce przemysłowej mogą pojawić się nowe drogi rozwoju. Proponowane rozwiązanie dałoby podstawy do tworzenia nowych, prostszych w obsłudze interfejsów sterowania robotów. Rozważania mają dotyczyć zautomatyzowania procedur gromadzenia informacji na temat danych czynności i przekładania ich na działanie robota, który miałby te

czynności wykonywać. Umożliwiłoby to stosowanie robotów tam, gdzie obecnie przeciwskazaniem do tego jest trudność w ich przeprogramowywaniu w obliczu często zmieniających się warunków i cyklu pracy. Opisywany sposób uczenia się przez roboty przemysłowe zbliżyłby maszynowe metody odbierania i przetwarzania informacji do tych występujących u ludzi, co ułatwiłoby w znacznym stopniu posługiwanie się maszyną i kierowanie do niej poleceń. Polegałoby ono na demonstrowaniu czynności, które miałyby być wykonane przez robot, czyli w swej formie przypominałoby szkolenie pracownika [6]. Od technicznych możliwości rejestracji i przetwarzania danych zależałoby, jak szybko i efektywnie maszyna byłaby w stanie analizować przykłady, budować na ich podstawie oczekiwaną logikę działań oraz udoskonalać zrobotyzowane procesy wytwórcze. Niewykluczone, że czynności te byłyby realizowane w krótszym czasie i dawałyby lepszy rezultat, niż gdy zajmują się nimi ludzie. Robot, automatycznie uczący się przez obserwację i pomiar, pozwalałby na jego szybkie i łatwe przystosowywanie do wykonywania różnych zadań produkcyjnych, do kooperacji z człowiekiem lub inną maszyną czy też do zastąpienia człowieka tam, gdzie pojawia się zagrożenie zdrowia i życia. W funkcjonowaniu rozważanego układu robotycznego istotną rolę odgrywa monitorowanie otoczenia i autonomiczna kontrola działań, które mają zmniejszać ryzyko występowania błędów i wypadków [7]. Niebezpieczne sytuacje spowodowane są często nieprzewidywalnością pewnych zjawisk na etapie programowania robota popularnymi, tradycyjnymi metodami. Jeśli natomiast robot ma możliwość uczenia się, z każdym nowym zarejestrowanym zdarzeniem aktualizowana jest jego baza procedur, co zwiększa prawdopodobieństwo jego prawidłowej reakcji w określonych okolicznościach.

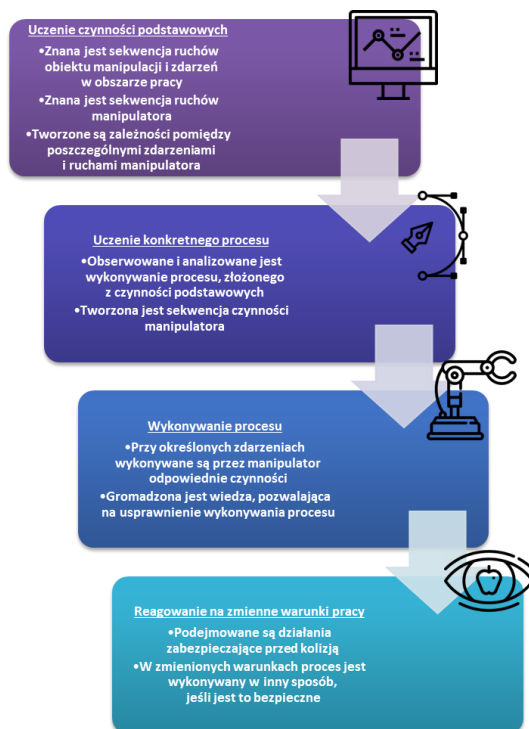
4. Rezultat dotychczasowych prac badawczych

Z wstępnych analiz, przeprowadzonych podczas opracowywania ogólnej koncepcji opisywanego zagadnienia, wynika, że istnieje tendencja do rozwoju robotyki w prezentowanym kierunku [6]. Wzrastają możliwości automatycznej adaptacji maszyn do wymagań realizowanych procesów. Zjawisko to pełni kluczową rolę w prawidłowym funkcjonowaniu zyskującej na popularności kooperacji ludzi i robotów, której obszar zastosowań coraz bardziej się powiększa. Wdraża się i udoskonala różne metody pomiarowe, by umożliwić skuteczną rejestrację zdarzeń w obszarze pracy robotów. Dzięki sztucznej inteligencji maszyny zaczynają działać autonomicznie, mają możliwość uczenia się reagowania w odpowiedni sposób na różne czynniki zewnętrzne, a ich obsługa upraszcza się [8]. Wszystko to wskazuje na to, że opracowanie zagadnienia uczenia się robotów w proponowany sposób, jest kolejnym etapem w rozwoju robotyzacji produkcji. Rozwiązania, które mogłyby pomóc w urzeczywistnieniu obranej koncepcji uczenia się przez robot, dotyczą w większości zastosowań pozaprzemysłowych. Na podstawie przeprowadzonych analiz założono, że możliwe będzie dostosowanie tych rozwiązań do wymagań dotyczących czynności wytwórczych, związanych

z wysoką dokładnością i wydajnością, przy jednoczesnym zachowaniu bezpieczeństwa [3]. Obserwacja i pomiar, które są kluczowe w rozważanym procesie, mają odbywać się w całości bezdotykowo. We współczesnej robotyce znane są metody maszynowego uczenia się, związane z mechanicznym przekazywaniem informacji. Przykładami mogą być definiowanie ścieżki ruchu manipulatora przez ręczne prowadzenie jego ramion lub demonstrowanie ruchu w rękawicy haptycznej [2]. Istnieją jednak narzędzia wizyjne i sensoryczne, dzięki którym możliwe jest bezdotykowe zbieranie informacji o geometrii, położeniu i przemieszczeniach obiektów w monitorowanym obszarze. Z badań ich możliwości wynika, że pozwalają one na rejestrację danych, niezbędnych w procesie uczenia się przez obserwację i pomiar [3]. Ostatecznie zgromadzona wiedza daje podstawy, by twierdzić, że obrany kierunek badań jest słuszny, a ich spodziewany rezultat możliwy do osiągnięcia.

4.1. Model badanego procesu

W dotychczas wykonanej pierwszej fazie badań przeprowadzono rozważania teoretyczne nad strukturą i zasadami działania systemu, umożliwiającego maszynowe uczenie się wykonywania zadań produkcyjnych przez obserwację i pomiar. Z wstępnych analiz wynika przyjęty ogólny schemat działania robota w opisywanym procesie, przedstawiony na rys. 1.

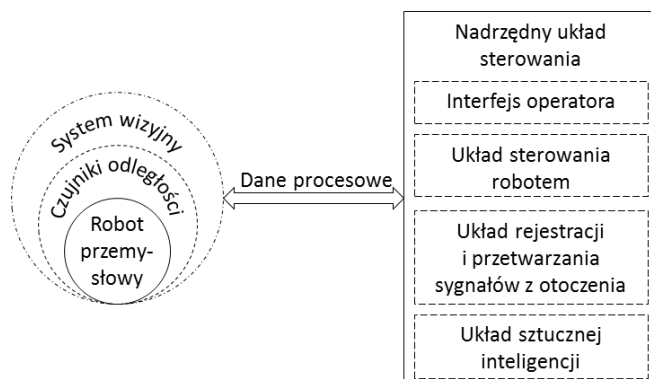


Rysunek 1. Schemat procesu uczenia i wykonywania czynności w rozważanym systemie
[Opracowanie własne]

Schemat z rys. 1 dotyczy sytuacji uczenia się wykonywania przez manipulator przemysłowy zadań produkcyjnych, będących sekwencją podstawowych, zidentyfikowanych przez robot, operacji. Materiały, które zostały przestudiowane przy realizacji tej części badań, to publikacje naukowe dotyczące zastosowania maszynowego uczenia się w robotyce, sztucznej inteligencji oraz technik monitorowania przestrzeni. Przeprowadzenie analizy wyników badań o tematyce zbliżonej do prezentowanego zagadnienia umożliwiło weryfikację i korektę założeń, dotyczących sposobu wykonywania poszczególnych operacji podczas maszynowego uczenia się wykonywania zadań produkcyjnych z zastosowaniem rozważanych metod. Dało to podstawy do sformułowania ogólnych zasad, zgodnie z którymi proces ten powinien przebiegać, oraz wstępnego określenia procedur, jakie są konieczne, by osiągnąć pożądane rezultaty. Wiedza ta jest niezbędna do realizacji dalszych czynności, wymienionych w przedstawionym planie badań.

4.2. Koncepcje systemów w badanym procesie

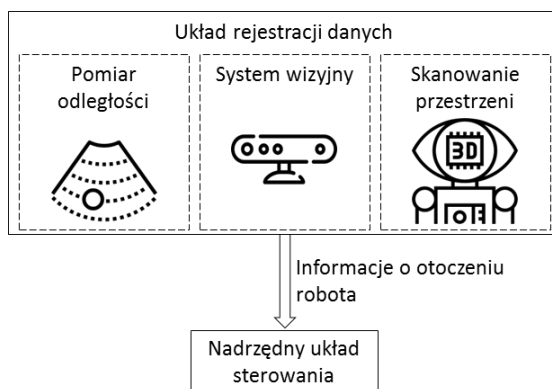
Przyjęto wstępną konfigurację układu robotycznego, umożliwiającego prowadzenie rozważanego procesu według sformułowanych w pierwszej fazie badań zasad. Przedmiotem dalszych rozważań będzie między innymi sposób, w jaki za pomocą dostępnych narzędzi skutecznie zrealizować obserwację otoczenia i pomiar odpowiednich parametrów oraz utworzyć układ sztucznej inteligencji, działający w oczekiwany sposób. Należy sprecyzować wytyczne dotyczące technicznych aspektów funkcjonowania w warunkach przemysłowych rozważanego trybu pracy robotów. Na podstawie dotychczasowych analiz ustalono, z jakich elementów powinien składać się rozpatrywany układ robotyczny. Na rys. 2 przedstawiono poszczególne składowe w opisywanym systemie.



Rysunek 2. Schemat systemu z robotem uczącym się [Opracowanie własne]

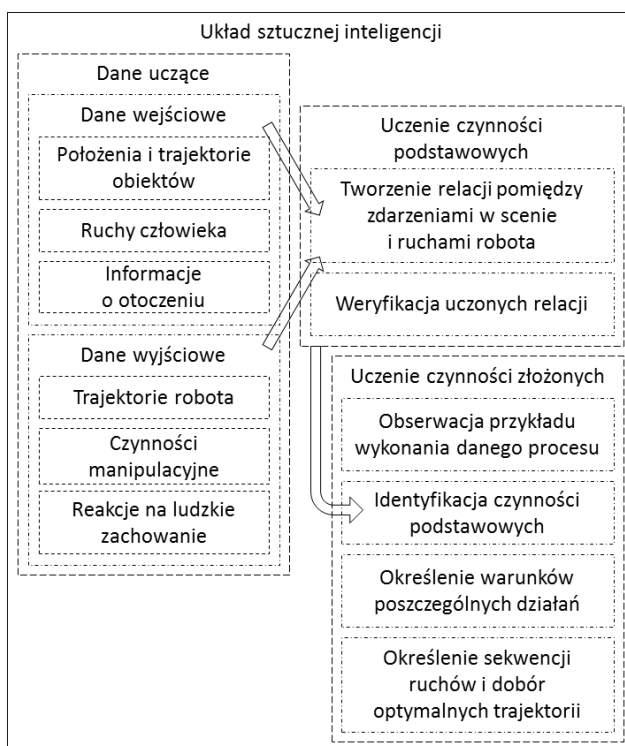
Wstępnie przyjęto, jakiego rodzaju pomiary mogłyby pozwolić na pozyskanie informacji o otoczeniu robota, wymaganych do skutecznego prowadzenia rozpatrywanego procesu maszynowego uczenia się. Są to pomiary

dystansu pomiędzy robotem i elementami znajdującymi się wokół niego, wizyjna rejestracja otoczenia oraz przestrzenne skanowanie obszaru pracy. Ich rolę w systemie ukazano symbolicznie na rys. 3.



Rysunek 3. Schemat układu rejestracji danych [Opracowanie własne]

Za pomocą rys. 4. zaprezentowano wstępnie przyjętą strukturę przepływu informacji i tworzenia zależności w systemie sztucznej inteligencji, który miałby być elementem opisywanego układu robotycznego.



Rysunek 4. Schemat układu sztucznej inteligencji [Opracowanie własne]

Planuje się utworzenie programów komputerowych do przetwarzania rejestrowanych danych oraz realizacji procesu maszynowego uczenia się i sterowania robotem przez układ sztucznej inteligencji.

5. Podsumowanie

Przedstawione ogólne założenia, dotyczące rozwiązań mających umożliwić prowadzenie rozważanego procesu, zostaną podczas dalszych badań zweryfikowane i sprecyzowane. Pozwoli to sformułować wytyczne odnośnie do technicznych aspektów utworzenia i konfiguracji układu urządzeń, umożliwiających prowadzenie poszczególnych czynności w procesie maszynowego uczenia się przez obserwację i pomiar. Dane te są niezbędne w planowanej eksperymentalnej fazie badań, w której zostaną ocenione w praktyce sformułowane teoretycznie reguły. Przeprowadzone mają być próby funkcjonowania robota przemysłowego w zakładany sposób, przy zastosowaniu opracowanych rozwiązań. Na podstawie wyniku testów będzie można określić skuteczność tych rozwiązań, a w przypadku rozbieżności faktów i oczekiwań, zostaną ponownie rozważone aspekty, co do których przyjęto błędne założenia. Rozwiązania, mające być rezultatem opisywanych badań, stanowią innowację i, by móc je dokładnie opisać, konieczne jest formułowanie rzetelnych wniosków, popartych stosownymi eksperymentami.

Literatura

1. Kupisiewicz C.: Dydaktyka ogólna, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne (Warszawa), 2000.
2. Dillmann R., Rogalla O., Ehrenmann M., Zöliner R. Bordegoni M.: Learning Robot Behaviour and Skills Based on Human Demonstration and Advice: The Machine Learning Paradigm Robotics Research, Springer (Londyn), 2000.
3. Sur I., Ben Amor H.: Robots that Anticipate Pain: Anticipating Physical Perturbations from Visual Cues through Deep Predictive Models, IEEE (Vancouver), 2017.
4. Cichosz P.: Systemy uczące się, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne (Warszawa), 2007.
5. Stefanowski J.: Algorytmy indukcji reguł decyzyjnych w odkrywaniu wiedzy, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej (Poznań), 2001.
6. Vogt D., Stepputtis S., Jung B. Ben Amor H.: A System for Learning Continuous Human-Robot Interactions from Human-Human Demonstrations, IEEE (Singapur), 2017.
7. Michalski R. S., Carbonell J. G., Mitchell T. M.: Machine Learning. An Artificial Intelligence Approach, Springer (Berlin), 1983.
8. Madala H. R., Ivakhnenko A. G.: Inductive learning algorithms for complex systems modelling, CRC Press (Boca Raton), 1994.

Maszynowe uczenie się przez obserwację i pomiar

Słowa kluczowe: robotyka, automatyzacja, sztuczna inteligencja, maszynowe uczenie się, wizja maszynowa

Streszczenie: Celem prezentowanych badań jest weryfikacja hipotezy o możliwości uczenia się, na podstawie obserwacji i pomiarów, wykonywania zadań produkcyjnych przez robot. Obecnie jeszcze rola manipulatorów przemysłowych w większości sprowadza się do precyzyjnego odtwarzania ruchów według stałego, ściśle określonego programu. Adaptacyjność robotów jest kolejnym krokiem w dążeniu do automatyzacji działań wytwórczych, gwarantującej wysokie poziomy bezpieczeństwa i wydajności. Rozwój robotyki w kierunku adaptacyjności i inteligencji maszynowej wymaga dążenia do zautomatyzowania procesów identyfikacji i analizy czynności, jak również wyciągania wniosków na temat ich rezultatu i sposobu wykonywania. Posiadanie takich możliwości jest niezbędne do autonomicznej pracy maszyn, polegającej na kształtowaniu i stosowaniu wzorców działania w określonych okolicznościach. Zakładając, że w wyniku badań zostałby opracowany model działań pozwalających na maszynowe uczenie się w proponowany sposób, w robotyce przemysłowej pojawiłyby się nowe drogi rozwoju. W artykule przedstawiono ogólną koncepcję opracowywanych rozwiązań i plan badań, które mają doprowadzić do zdefiniowania podstaw procesu uczenia się przez robot wykonywania zadań produkcyjnych na podstawie obserwacji i pomiarów.

Machine learning from observation and measurement

Keywords: robotics, automation, artificial intelligence, machine learning, machine vision

Abstract: The aim of the presented research is to verify the hypothesis of the possibility of robot's learning, through observation and measurement, to perform production tasks. At present, the role of industrial robots in majority still comes down to precise re-enacting movements in accordance with changeless, strictly defined programme. The robots' adaptivity is the next step in the pursuit of automation of manufacturing operations, ensuring the high level of safety and productivity. The development of robotics towards the adaptability and machine intelligence requires the effort to automate the processes of the identification and analysis of actions, as well as drawing conclusions concerning their outcomes and the way of their performance. Such capacities are necessary for the autonomous operation of machines, consisting in shaping and applying operation patterns in particular circumstances. Assuming that, as a result of the research, the pattern of operations allowing the machine learning in the suggested way would be elaborated, the new paths of development in the industrial robotics would emerge. The article concerns the main concept of solutions and the plan of the research leading to the definition of the principles of the process of robot learning, through observation and measurement, to perform production tasks.

Anna Szelwicka¹, Karol Erfurt²

Metody otrzymywania związków z ugrupowaniem estrowym

1. Wstęp

Estry są pochodnymi kwasów, które posiadają w swojej cząsteczce ugrupowanie estrowe -COO-. Związki z tym ugrupowaniem występują zarówno naturalnie w przyrodzie (np. lipidy – estry kwasów tłuszczowych i glicerolu, laktony odpowiadające za smak i zapach wielu owoców), jak i są wytwarzane syntetycznie ze względu na szerokie zastosowanie [1]. W procesach estryfikacji produkowane są m.in. związki pełniące rolę substancji powierzchniowo czynnych, paliw, materiałów polimerowych, farb, barwników, środków zapachowych, rozpuszczalników czy leków [2]. Kierunki zastosowania tych związków na skalę przemysłową przedstawiono na schemacie 1.



Schemat 1. Zastosowanie estrów w skali przemysłowej [opracowanie własne]

¹ Anna.Szelwicka@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, www.techorg.polsl.pl

² Karol.Erfurt@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, www.techorg.polsl.pl

Estry, poza ich otrzymywaniem w reakcji estryfikacji pomiędzy kwasem a alkoholem, uzyskać można z takich substratów jak np. bezwodniki kwasowe, nityle, chlorki kwasowe, nienasycone węglowodory, amidy, aldehydy czy ketony [3,4]. Do metod produkcji estrów zalicza się m.in.:

- estryfikację Fischera,
- alkoholizę chlorków kwasowych,
- alkoholizę bezwodników kwasowych,
- reakcję transestryfikacji,
- alkoholizę nityli w obecności wody [4],
- utlenianie Baeyera-Villigera [5].

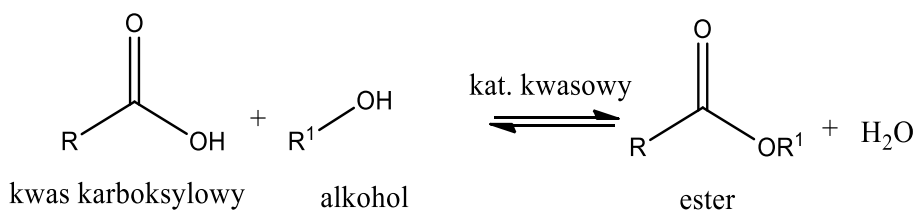
Estry ulegają m.in. reakcjom hydrolizy (kwasowej, zasadowej lub enzymatycznej), transestryfikacji (alkoholizie, acydolizie lub wymianie estrowej), aminolizy, redukcji, kondensacji Claisena oraz pirolizy [4].

2. Przegląd wybranych metod otrzymywania estrów

Estry można otrzymać wieloma różnymi metodami, spośród których tylko część ma znaczenie w skali przemysłowej. Procesy estryfikacji są także intensywnie badanym kierunkiem, o czym świadczy fakt, że według bazy Scifinder od początku 2018 r. wydano prawie 2500 publikacji naukowych zawierających w tytule tą frazę. Poniżej krótko opisano wybrane metody otrzymywania estrów, posiadające największe znaczenie przemysłowe. W pracy zaprezentowano także zastosowanie wybranych estrów oraz możliwość enzymatycznego otrzymywania estrów.

2.1. Estryfikacja Fischera

W równowagowym procesie estryfikacji Fischera (schemat 2), który wymaga najczęściej kwasowego katalizatora, woda otrzymywana jest jako produkt uboczny. Jako katalizatory wykorzystywane są kwasy mineralne, kwasy Lewisa oraz kationowe żywice jonowymienne [3,4].



Schemat 2. Równowagowa estryfikacja Fischera pomiędzy kwasem a alkoholem
[opracowanie własne]

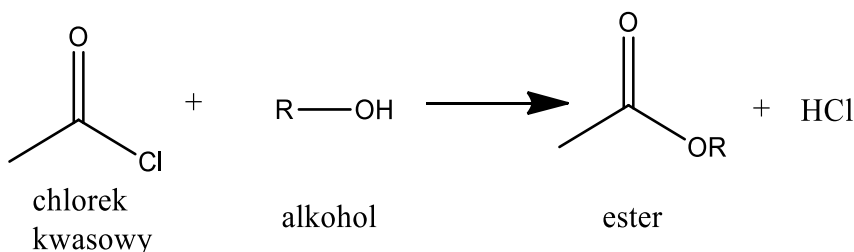
Ze względu na ustalający się stan równowagi zachodzi konieczność stosowania nadmiaru substratów, usuwania produktów czy prowadzenie procesu jako destylacji reaktywnej, aby móc uzyskać wysokie wydajności produktu. Do wad prowadzenia procesu estryfikacji Fischera zaliczyć można najczęściej:

konieczność zastosowania stali kwasoodpornej w celu zapobiegania korozji aparatury i rurociągów, występowanie ryzyka zanieczyszczenia i rozkładania produktu związkami kwasowymi, prowadzenie reakcji w wysokiej temperaturze (temperatura jest różna w zależności od otrzymywanego estru) i problematyczny rozdział mieszaniny poreakcyjnej, szczególnie w przypadku estrów kwasów dikarboksylowych, co skutkuje znaczną konsumpcją energii w procesie [3,4].

Przykładem procesu estryfikacji Fischera, prowadzonego w formie destylacji reaktywnej, katalizowanego kwasowymi katalizatorami jest synteza octanu butylu. Ester ten znajduje zastosowanie m.in. jako rozpuszczalnik, środek zapachowy, ekstrahent, do produkcji farb, lakierów i leków [2].

2.2. Alkoholiza chlorków kwasowych

Przedstawiona na schemacie 3 nieodwracalna reakcja alkoholizy chlorków kwasowych w obecności kwasów Lewisa np. chlorków Fe (III), Al czy Sn, polega na działaniu na chlorek kwasowy (wygenerowany często *in situ* w mieszaninie reakcyjnej) alkoholem, w efekcie czego produkt otrzymywany jest z wysoką wydajnością [3,4].



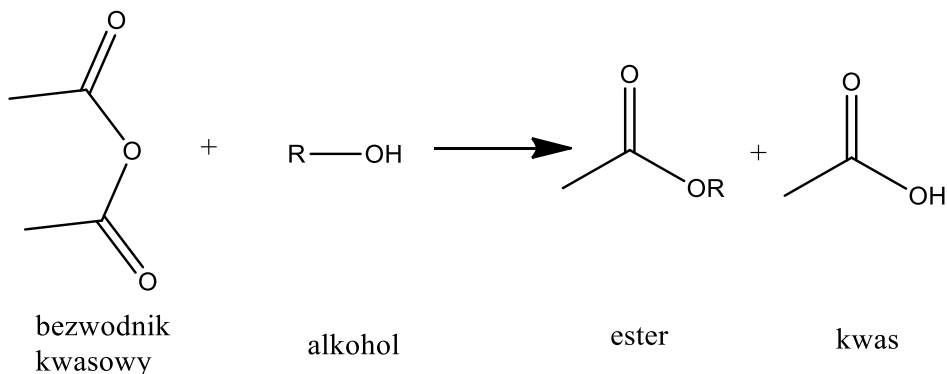
Schemat 3. Reakcja alkoholizy chlorków kwasowych [opracowanie własne]

Uzyskanie wysokiej wydajności jest możliwe ze względu na nieodwracalność reakcji, jednakże koniecznym jest zastosowanie dodatkowej substancji, np. aminy wychwytyjącej wydzielający się HCl. Reagenty stosowane są w tym procesie w ilościach stechiometrycznych i możliwe jest uzyskanie wysokich wydajności estrów, które w procesie estryfikacji Fischera byłoby trudno otrzymać z wysoką wydajnością ze względu na niską reaktywność substratów w warunkach procesu. Również w tym przypadku zachodzi jednak konieczność zastosowania stali kwasoodpornej przy konstrukcji aparatów w celu zapobiegania korozji. Metoda ta jest wykorzystywana przemysłowo np. przy produkcji poliwęglanów z fosgenu i dioli. Metoda ta jest odpowiednią także do otrzymywania estrów fenoli i alkoholi z zawadą steryczną [3,4].

2.3. Alkoholiza bezwodników kwasowych

Reakcja pomiędzy bezwodnikiem kwasowym i alkoholem lub fenolem, przedstawiona na schemacie 4, jest reakcją nieodwracalną. Jako produkt uboczny w procesie zamiast wody powstaje odpowiedni kwas, który często jest

tańszy niż startowy substrat – bezwodnik. Jednakże metoda ta jest stosowana w przypadku uzyskiwania estrów rzadkich lub drogich alkoholi oraz tanich bezwodników (np. bezwodnik octowy) [3,4].

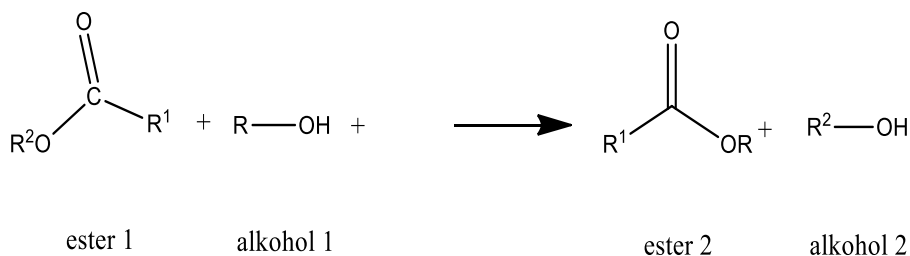


Schemat 4. Reakcja alkoholizy bezwodników kwasowych [opracowanie własne]

Reakcję przyspiesza zastosowanie silnych kwasów mineralnych jako katalizatora. W przemyśle jest to metoda, którą otrzymuje się zwany zwyczajowo aspiryną, kwas acetylosalicylowy lub octan celulozy. Metodę tą stosuje się także w przypadku ilościowego oznaczania grup hydroksylowych w próbce [4].

2.4. Transestryfikacja

Transestryfikacja jest reakcją, gdzie z jednego estru otrzymuje się inny na skutek wymiany fragmentu cząsteczki pochodzącej z innego estru, alkoholu (alkoholiza) (schemat 5) czy też kwasu (acydoliza) [1,4].

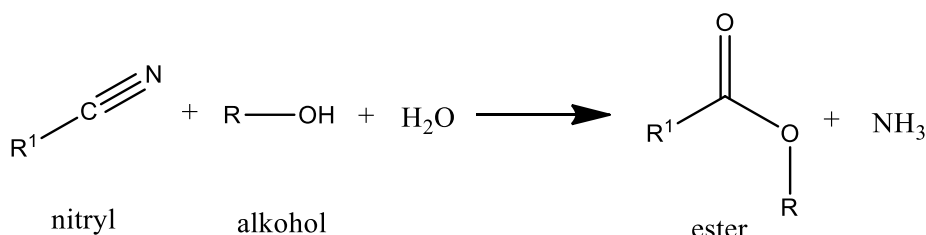


Schemat 5. Reakcja transestryfikacji polegająca na wymianie pomiędzy estrem a alkoholem [opracowanie własne]

Reakcja transestryfikacji może być katalizowana kwasem bądź zasadą. Reakcję tą katalizują także biokatalizatory, np. lipazy. Proces ten ma zastosowanie przy syntezie monomerów do produkcji poliestrów, np. PET, a także przy produkcji biodiesla (stosowane głównie katalizatory zasadowe) [1,3,4].

2.5. Alkoholiza nityli w obecności wody

Innym sposobem otrzymywania estrów jest przedstawiona na schemacie 6 alkoholiza nityli w obecności wody [1,4].

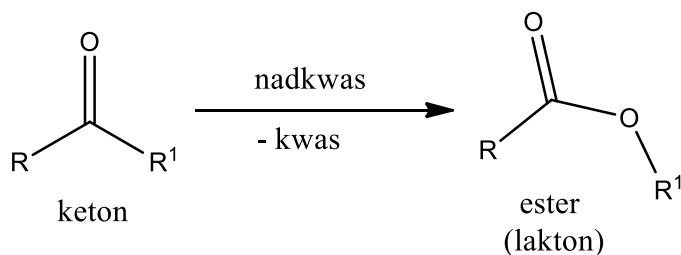


Schemat 6. Reakcja alkoholizy nityli [opracowanie własne]

W procesie tym koniecznym jest zastosowanie silnego kwasu mineralnego, który pełni także rolę katalizatora, w celu pochłonięcia wydzielającego się podczas procesu amoniaku. Metoda ta jest najczęściej stosowana w celu uzyskania estrów z wiązaniem podwójnym, np. akrylanów, metakrylanów. Selektywność w procesie często sięga 90%, jednakże formowanie się wodorosiarczanu amonu przy stosowaniu w roli katalizatora kwasu siarkowego stanowi jedną z jego największych wad. W związku z tym prowadzone są prace badawcze nad wyeliminowaniem tego związku z procesu [1,4].

2.6. Utlenianie Baeyera-Villigera

Inną z metod otrzymywania estrów lub laktonów (estrów cyklicznych) z ketonów jest proces utleniania Baeyera-Villigera (schemat 7) [5].



Schemat 7. Utlenianie Baeyera-Villigera za pomocą nadkwasu [opracowanie własne]

W klasycznym podejściu keton utleniany jest za pomocą odpowiedniego nadtlenokwasu do estru bądź laktonu. W takim procesie nie ma konieczności stosowania katalizatora, jednak nadtlenokwasy są związkami niestabilnymi, wybuchowymi i potencjalnie niebezpiecznymi, ponadto w przypadku obecności w cząsteczce substratu innych grup funkcyjnych utlenianie zachodzi nieselektywnie. W związku z tym prowadzone są intensywne prace nad zastosowaniem w tym procesie alternatywnych utleniaczy (np. nadtlenku

wodoru czy powietrza) i katalizatorów. W ten sposób otrzymywany jest głównie ϵ -kaprolakton, który stosowany jest jako monomer do produkcji biodegradowalnego poli-(ϵ -kaprolaktonu) oraz jego oligomerów [5].

3. Zastosowanie estrów

Związki z ugrupowaniem estrowym znalazły zastosowanie niemal w każdej gałęzi przemysłu. Estry pełnią m.in. rolę substancji powierzchniowo czynnych, paliw, materiałów polimerowych, farb, barwników, środków zapachowych, rozpuszczalników czy leków [2]. Poniżej przedstawiono kilka wybranych przykładów zastosowania konkretnych estrów.

Do poli(estrów), czyli polimerów z procesów, gdzie monomerem były estry, zaliczany jest np. stosowany do produkcji butelek PET – poli(tereftalan glikolu etylenowego). Polimery znajdują zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, a związki z ugrupowaniem estrowym nie są stosowane jedynie do formowania poli(estrów), lecz mają znaczenie dla całego rynku polimerowego. W celu modyfikowania właściwości polimeru, do materiałów polimerowych wprowadzane są różnego rodzaju dodatki, takie jak plastyfikatory, które poprawiają elastyczność i trwałość polimeru. Plastyfikatory są najczęściej związkami zawierającymi ugrupowanie estrowe w cząsteczce [6]. Szacuje się, że rynek plastyfikatorów będzie wart w 2020 roku ponad 20 bilionów \$, co czyni te związki jednymi z najważniejszych produktów pochodzących z procesów estryfikacji. Kierunek zastosowania plastyfikatorów jest powiązany z kierunkiem zastosowania poszczególnych polimerów, głównie PCW, gdyż około 90% produkcji plastyfikatorów ma zastosowanie razem z tym polimerem. 80% z nich to orto-ftalany, które jednak aktualnie są wycofywane z użycia ze względu na doniesienia o ich szkodliwości. Jest to głównym powodem, dlaczego poszukuje się nowych metod produkcji alternatywnych plastyfikatorów, takich jak adypiniany, tereftalany, sebacyniany, akrylany, metakrylany, maleiniany czy bursztyniany [7].

Innymi estrami o szerokim i interesującym spektrum zastosowań są estry cykliczne, czyli laktony. Substancje należące do tej grupy związków występują naturalnie w przyrodzie np. jako feromony owadów. Mogą być one wykorzystywane do wyrobu perfum, olejków, w rolnictwie, w przemyśle kosmetycznym itd. [8]. Laktony stanowią także półprodukt w syntezie organicznej, wykorzystuje się je w przemyśle farmaceutycznym. Laktonem o największym znaczeniu przemysłowym jest ϵ -kaprolakton, otrzymywany poprzez utlenianie cykloheksanonu, który wykorzystywany jest w produkcji poli(kaprolaktonu) PCL [9]. Laktony są odpowiedzialne także za zapach i smak np. mięsa, owoców, warzyw, alkoholi. Niektóre laktony, jak np. γ -butyrolakton, czyli prekursor kwasu γ -hydroksymasłowego, będącego składnikiem pigułki gwałtu, mają właściwości psychoaktywne. Warto dodać, że lakton ten występuje w niewielkim stężeniu naturalnie także w winach [10].

4. Otrzymywanie estrów metodą enzymatyczną

Estry mogą być także otrzymywane na drodze reakcji enzymatycznych, gdzie enzym jest stosowany w roli katalizatora [5]. W ostatnich latach znacznie wzrosło znaczenie katalizy enzymatycznej, uzyskiwane są też coraz bardziej stabilne katalizatory. Procesy estryfikacji prowadzone metodą enzymatyczną posiadają szereg zalet, do których można zaliczyć łagodne warunki reakcji (temperatura zbliżona do pokojowej, ciśnienie atmosferyczne), duża szybkość reakcji, wysoka chemo-, regio- i enancjoselektywność, co skutkuje ograniczeniem ilości generowanych w procesie odpadów i obniżeniem konsumpcji energii. Do wad tego rozwiązania zalicza się z kolei niską stabilność natywnego enzymu w środowisku organicznym oraz jego wrażliwość na uszkodzenia mechaniczne i zmiany parametrów procesu takich jak pH czy temperatura. Powoduje to, że utrudniony jest zawrót katalizatora do kolejnego cyklu czy też prowadzenie procesu ciągłego [11]. Ze względu na wymienione wady, prowadzone są badania mające na celu zwiększenie aktywności i stabilności enzymów w środowisku organicznym, co może być osiągnięte m.in. przez immobilizację na stałym nośniku [5].

Reakcje estryfikacji katalizują enzymy takie jak lipazy, które odpowiadają za reakcje formowania lub rozrywania wiązania pojedynczego pomiędzy węglem karbonylowym a tlenem w grupie estrowej. Lipazy cechuje wysoka specyficzność substratowa [12] i wysoka stabilność, co sprawia, że są to enzymy o bardzo szerokim zastosowaniu, także w przemyśle [11]. Lipazy są enzymami, które działają na granicy faz wodnej i organicznej, co jest spowodowane ich naturalnym występowaniem w organizmach żywych i pełnieniem w nich funkcji degradacyjnej nierozpuszczalnych w wodzie triglicerydów. To zjawisko opisywane jest w literaturze jako aktywacja międzyfazowa. Udowodniono, że immobilizacja lipazy na hydrofobowym nośniku prowadzi do zmiany jej struktury przestrzennej na bardziej dostępną dla substratu [13].

Lipazy mogą być także wykorzystane do otrzymania estru nie na drodze reakcji estryfikacji, lecz na drodze utleniania Baeyera-Villigera za pomocą nadtlenu wodoru. Lipaza pełni rolę katalizatora procesu generowania nadkwasu *in situ* w mieszaniu reakcyjnej z nadtlenu wodoru i prekursora (kwasu karboksylowego, estru itd.). Proces ten jest prowadzony w łagodnych warunkach, a nadkwas wygenerowany *in situ* jest od razu zużywany podczas procesu, dzięki czemu nie dochodzi do nagromadzenia związków nadtlenowych w procesie [14].

W tabeli 1 zestawiono przykładowe dane dotyczące zastosowania lipaz jako katalizatorów w procesach prowadzonych w układzie okresowym, w których otrzymywane są estry.

Tabela 1. Zastosowanie lipaz jako katalizatorów w reakcji estryfikacji w układzie okresowym

enzym i sposób stabilizacji	reakcja	warunki	wskaźniki technologiczne	lit.
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana na nanorurkach węglowych	Utlenianie Baeyera-Villigera	25-45°C, toluen, możliwość recyklu, H ₂ O ₂ 2:1 molowo	Wydajność laktonów 91-99% (1-20 h)	[5]
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> natywna oraz immobilizowana na żywicy poliakrylowej (Novozym-435)	Utlenianie Baeyera-Villigera	25-45°C, ciecz jonowe, H ₂ O ₂ 2:1 molowo	Wydajność laktonów 79-95% (10-24 h)	[15]
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana na krzemionce modyfikowanej grupami alkilowymi	Utlenianie Baeyera-Villigera	25-45°C, octan etylu, H ₂ O ₂ lub UHP	Wydajność laktonów 80-98% (2-75 h)	[16]
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana na żywicy poliakrylowej (Novozym-435)	Estryfikacja kwasu bursztynowego i 1-oktanolu	50°C, pH=3.5, woda/1-oktanol 1:1 obj.	Wydajność diestru 68% po 24 h	[17]
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana na żywicy poliakrylowej (Novozym-435)	Estryfikacja kafestolu	70°C, toluen	Konwersja 85-88% po 3 dniach	[18]
Lipaza z <i>Pseudomonas Fluorescens</i> immobilizowana na nanorurkach węglowych	Estryfikacja solketalu	25°C, eter diizopropylowy, wielokrotny zawrót katalizatora	Wydajność estrów 10-98% po 2h	[19]
Lipaza z <i>Burkholderia Cepacia</i> uwięziona w matrycy kopolimeru izopropylakryloamidu i akrylanu	Transestryfikacja triglicerydów	30°C, woda – układ dwufazowy	Konwersja etanolu 98% po 50 h	[20]

glikolu polietylenowego				
----------------------------	--	--	--	--

Tabela 1 cd. Zastosowanie lipaz jako katalizatorów w reakcji estryfikacji w układzie okresowym

Lipaza z <i>Candida rugosa</i> natywna	Estryfikacja ibuprofenu z 1-propanolem	[BMIM][PF ₆]/izooktan, 35°C, 300 rpm,	Konwersja ibuprofenu 48% (48 h), ee=60% enancjomeru S	[21]
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> natywna	Transestryfikacja octanu winylu z 1-oktanołem	[C ₄ mim][NTf ₂], dodatek CO ₂ , 9,5 MPa, 39°C	Wydajność 94% po 24 h	[22]
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana na żywicy poliakrylowej (Novozym-435)	Estryfikacja kwasu askorbinowego z kwasem oleinowym	Dodatek heksanu 5% mas. względem [BMIM][BF ₄], 60°C, argon	Konwersja kwasu askorbinowego 83% (24h)	[23]
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana na żywicy poliakrylowej (Novozym-435)	Estryfikacja	10 MPa, 120°C, [EMIM][NTf ₂]/CO ₂ nadkr.	ee=99,9% (24h)	[24]
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana na żywicy poliakrylowej (Novozym-435)	Transestryfikacja 1-β-D-arabinofuranozylocytu z benzoesanem winylu	Pirydyna z dodatkiem [BMIM][PF ₆], 40°C, 250 rpm	Konwersja 89% po 24h, regioselektywność 99%	[25]

Źródło: [Opracowanie własne]

Z zestawionych danych wynika, że lipazy znajdują zastosowanie zarówno w reakcji utleniania Baeyera-Villigera, gdzie odpowiadają za wygenerowanie nadkwasu in situ w reakcji z odpowiedniego prekursora, jak i w reakcjach typu estryfikacji czy transestryfikacji. W reakcjach Baeyera-Villigera możliwe było otrzymywanie laktonów z odpowiednich ketonów w relatywnie krótkim czasie oraz w temperaturze nie przekraczającej 45°C, wykorzystując immobilizowaną lub natywną lipazę B *Candida Antarctica*. W badaniach wykorzystano różne nośniki immobilizowanego biokatalizatora, przedstawiono także możliwość zastosowania cieczy jonowych jako rozpuszczalnika i substancji dodatkowo stabilizującej enzym. Przedstawiono także możliwość zastosowania lipaz w reakcjach estryfikacji i transestryfikacji, które prowadzone były w warunkach 25-70°C, a enzym stabilizowany był poprzez immobilizację na stałym nośniku

lub stosowanie dodatków modyfikujących środowisko enzymu. Stosowane biokatalizatory oparte były na lipazach: *Candida Antarctica*, *Candida Rugosa*, *Burkholderia Cepacia* oraz *Pseudomonas Fluorescens*. Szczegółowe dane dotyczące zestawionych procesów znajdują się w literaturze źródłowej.

Jednakże, w 2018 r. ukazało się już ponad 25 publikacji mówiących także o możliwości zastosowania stabilizowanych lipaz w procesach ciągłych. W tabeli 2 zestawiono przykładowe dane dotyczące zastosowania lipaz jako katalizatorów w wybranych procesach prowadzonych w układzie ciągłym, w których otrzymywane są estry.

Tabela 2. Zastosowanie lipaz jako katalizatorów w reakcji estryfikacji w układzie ciągłym

enzym i sposób stabilizacji	reakcja	warunki	wskaźniki technologiczne	lit.
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana w hybrydowej matrycy polimerowej na bazie octanu celulozy, w którą zaimpregnowano ciecz jonową [OMIM][BF ₄] (SILP)	Transestryfikacja propionianu winylu i izopropanolu	Faza gazowa, proces ciągły, stałe złożo katalizatora, 65°C, N ₂ jako gaz nośny	Konwersja 30% po 24 s, czas życia katalizatora 700 h	[26]
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana w matrycy polimerowej na bazie diwinylobenzenu-styrenu, w którą wprowadzono hydrofobowe imidazoliowe ciecze jonowe (SILP)	Transestryfikacja – otrzymywanie propionianu cytronellolu	proces ciągły, stałe złożo katalizatora, 80°C, 10 MPa, CO ₂ nadkr. i cykloheksan	TON 35.8 · 10 ⁴ moli prod./mol enzymu	[27]
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> immobilizowana na kwasowym zeolicie modyfikowanym cieczami jonowymi (SILP)	Rozdział kinetyczny (rac)-1-fenyletanolu w reakcji z propionianem winylu	proces ciągły, 21.2 µmol/s stałe złożo katalizatora, 50°C, 10 MPa, CO ₂ nadkr.	Wydajność 92%, ee=99,9% (4h)	[28]

Tabela 2 cd. Zastosowanie lipaz jako katalizatorów w reakcji estryfikacji w układzie ciągłym

Lipaza z <i>Candida rugosa</i> immobilizowana na biodegradowalnej matrycy polimerowej (hydroksypropylo metoloceluloza:alkohol poliwinylowy 1:1 mas.)	Transestryfikacja alkoholu n-amyłowego i octanu winylu	n-heksan, 50°C, katalizator w postaci cienkiego filmu w rurce PTFE	Konwersja 22% (czas przebywania 60 min)	[29]
Lipaza B z <i>Candida Antarctica</i> w formie CLEAs immobilizowana w rurce PTFE	Transestryfikacja laurynianu winylu i 1-heksanolu	40°C, przepływ 60 $\mu\text{L/h}$, bez dodatkowych rozpuszczalników, stałe złożo katalizatora	Wydajność produktu 80% (czas przebywania 71 min)	[30]

Źródło: [Opracowanie własne]

Z zestawionych danych wynika, że prowadzenie procesów ciągłych z zastosowaniem lipaz jest nie tylko możliwe, ale też umożliwia ono na osiągnięcie wysokich wydajności poszczególnych produktów w krótkim czasie. Spośród tych procesów szczególne miejsce zajmuje stosowanie katalizatorów znanych w literaturze jako SILP – *supported ionic liquid phase*. Nośnik katalizatora modyfikowany jest cieczą jonową, która tworzy na jego powierzchni cienki film cieczy, w której rozpuszczany jest następnie enzym, który immobilizowany jest z wyższą skutecznością w porównaniu do metod konwencjonalnych. Niska prężność par cieczy jonowej umożliwia także stosowanie takiego katalizatora w fazie gazowej, co znacznie wydłuża czas życia enzymu [31]. Lipazami wykorzystywanymi w procesach transestryfikacji były Lipaza B z *Candida Antarctica* oraz lipaza z *Candida Rugosa*. Procesy prowadzone były w relatywnie krótkim czasie, zarówno w fazie ciekłej jak i gazowej w temperaturze nie przekraczającej 80°C. Szczegółowe dane dotyczące zestawionych procesów znajdują się w literaturze źródłowej.

5. Podsumowanie

Procesy otrzymywania estrów mają bardzo duże znaczenie w przemyśle chemicznym, pozwalając na uzyskanie produktów znajdujących zastosowanie niemal w każdej jego dziedzinie. Z uwagi na ich często niezadowalającą selektywność, energochłonność oraz korozyjne środowisko, prowadzone są prace nad alternatywnymi ścieżkami otrzymywania tych produktów. W artykule przedstawiono możliwość wykorzystania w tym celu przyjaznych środowisku biokatalizatorów, umożliwiających prowadzenie procesów w łagodnych warunkach z bardzo dużą selektywnością zarówno w układzie ciągłym jak

i okresowym, co czyni je konkurencyjnymi względem klasycznych procesów przemysłowych.

Literatura

1. Morrison R., Boyd R.: *Chemia Organiczna tom I*, PWN, Warszawa 1994, ISBN: 83-01-04166-8.
2. Wiseman P., *Zarys Przemysłowej Chemii Organicznej*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 1977.
3. Grzywa E., Molenda J.: *Technologia podstawowych syntez organicznych tom I*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 2008, ISBN: 978-83-204-3374-6.
4. Winterberg M., Schulte-Körne E., Peters U., Nierlich F.: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, oxygen*; Wiley VCH, 2002, ISBN 978-3-527-32943-4.
5. Markiton M., Boncel S., Janas D., Chrobok A., Highly active nanobiocatalyst from lipase non-covalently immobilized on multi-walled carbon nanotubes for Baeyer-Villiger synthesis of lactones, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2017, 5, 1685-1694.
6. Bocque M., Voirin C., Lapinte V., Caillol S., Robin J.J., Petro-Based and Bio-Based plasticizers: chemical structures to plasticizing properties, *Journal of Polymer Science, part A: Polymer Chemistry*, 2016, 54, 11-33.
7. Testai E., The safety of medical devices containing DEHP plasticized PVC or other plasticizers on neonates and other groups possibly at risk (2015 update), *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2016, 76, 209-210.
8. Corey E.J., Trybulski E.J., Melvin Jr. L.S., Nicolau K.C., Secrist J.A., Lett R., Sheldrake P.W., Falck J.R., Brunelle D.J., *Journal of American Chemical Society*, 1978, 4618-4626.
9. SIDS Initial Assessment Report for SIAM 19:2004.
10. Gawdzik B., Kamizela A., Szyszkowska A., *Laktony o właściwościach sensorycznych*, *Chemik*, 2015, 69 (6), 342-349.
11. Stepankova V., Bidmanova S., Koudelakova T., Prokop Z., Chaloupkova R., Damborsky J., *Strategies for Stabilization of Enzymes in Organic Solvents. ACS Catalysis*, 2013, 2, 2823-2036.
12. Fernandez-Lorente G., Cabrera Z., Godoy C., Fernandez-Lafuente R., Palomo J.M., Guisan J.M., Interfacially activated lipases against hydrophobic supports: Effect of the support nature on the biocatalytic properties. *Process Biochemistry*. 2008, 43, 1061-1067.
13. Zisis T., Freddolino P.L., Turunen P., van Teeseling M.C.F., Rowan A.E., Blank K.G., Interfacial activation of *Candida Antarctica* lipase B: combined evidence from experiment and simulation. *ACS Biochemistry*. 2015, 54 (38), 5969-5979.
14. Meunier M., Renz B., 100 years of Baeyer-Villiger oxidation, *European journal of Organic Chemistry*, 1999, 737-750.
15. Drożdż A., Bielas R., Erfurt K., Chrobok A., Chemo-enzymatic Baeyer-Villiger oxidation in the presence of *Candida Antarctica* lipase B and ionic liquids, *New Journal of Chemistry*, 2015, 39, 1315.
16. Drożdż A., Chrobok A., Baj S., Szymańska K., Mrowiec-Białoń J., Jarzębski A.B., The chemo-enzymatic Baeyer-Villiger oxidation of cyclic ketones with an efficient silica-supported lipase as a catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 2013, 467, 163.

17. C.Delhomme, S.L.M. Goh, F.E. Kuhn, D. Weuster-Botz, Esterification of bio-based succinic acid in biphasic system: comparison of chemical and biological catalysts, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2012, 80, 39.
18. F.J.Moreira Novaes, I. Itabaiana, F.K. Sutili, P.J. Marriott, H.R.Bizzo, F. Radler de Aquino Neto, R.O. Merdonca Alves de Sousa, C.M. Resende, Lipase-catalysed ester synthesis of cafestol and caffeine, *Food Chemistry*, 2018, 259, 226.
19. S.Boncel, A. Znioszczol, K. Szymanska, J. Mrowiec-Bialon, A. Jarzebski, K.Z. Walczak, Alkaline lipase from *Pseudomonas Fluorescens* non-covalently immobilized on pristine versus oxidized multi-walled carbon nanotubes as efficient and recyclable catalytic systems in the synthesis of Sol-ketal esters, *Enzyme and Microbial Technology*, 2013, 53, 263.
20. H. Tokuyama, A. Naito, G. Kato, Transesterification in triolein with ethanol using lipase-entrapped NIPA-co-PEGMEA gel beads, *Reactive and Functional Polymers*, 2018, 126, 83.
21. F.J. Contesini, P. de Oliveira Carvalho, Esterification of (R,S)-ibuprofen by native and commercial lipases in a two phase system containing ionic liquids, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2006, 17, 2069.
22. M.T. Reetz, W. Wiesenhofer, G. Francio, W. Leitner, *Chemical Communications*, 2002, 0, 992.
23. S.Park, F. Viklund, K. Hult, R.J. Kazlauskas, Vacuum-driven lipase-catalysed direct condensation of l-ascorbic acid and fatty acids in ionic liquids, *Green Chemistry*, 2003, 5, 715.
24. Y. Fan, J. Qian, Lipase catalysis in ionic liquids/supercritical carbon dioxide and its applications, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2010, 66, 1.
25. Z.Tan, H.Wu, M.H. Zong, Novozym-435-catalyzed regioselective benzylation of 1- β -D-arabinofuranosylcytosine in a co-solvent mixture of C4mim PF6 and pyridine, *Biocatalysis and Biotransformations*, 2007, 25, 408.
26. C.Lee, B. Sandig, M.R.Buchmeiser, M. Haumann, Supported ionic liquid phase (SILP) facilitated gas-phase enzyme catalysis – CALB catalyzed esterification of vinyl propionate, *Catalysis Science and Technology*, 2018, DOI: 10.1039/C8CY00089A.
27. P. Lozano, E. Garcia-Verdugo, R.Piamtongkam, N. Karbass, T. De Diego, M.I. Burguete, S.V. Luis, J.L. Iborra, Bioreactors based on Monolith-supported ionic liquid phase for enzyme catalysis in supercritical carbon dioxide, *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2007, 349, 1077.
28. P. Lozano, E. Garcia-Verdugo, N. Karbass, K. Montague, T. De Diego, M.I. Burguete, S.V. Luis, Supported ionic liquid-like phase (SILLPs) for enzymatic processes: continuous KR and DKR in SILLP-scCO₂ system, *Green Chemistry*, 2010, 12, 1803.
29. A.C.Mathpati, S.G.Kalghadhi, C.S. Mathpati, B.M. Bhanage, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2018, DOI: 10.1002/jctb.5645.
30. Y.Yoshimura, A.Saito, M.Mori, S.Osaki, T.Miyazaki, H. Mori, Immobilization of lipase on the surface of a micro tube and continuous transesterification, *Journal of Flow Chemistry*, 2018, 8, 45.
31. A. Riisager, R. Fehrmann, S. Flicker, R. van Hal, M. Haumann, P. Wasserscheid, Very stable and highly regioselective supported ionic liquid phase (SILP) catalysis: continuous flow fixed-bed hydroformylation of propene, *Angewandte Chemie*, 2005, 44, 815.

Metody otrzymywania związków z ugrupowaniem estrowym

Słowa kluczowe: estry, biokataliza, estryfikacja, lipazy

Streszczenie: Artykuł zawiera przegląd po wybranych metodach otrzymywania estrów organicznych z uwzględnieniem katalizy enzymatycznej. Estry są związkami o bardzo dużym znaczeniu przemysłowym, a techniki ich otrzymywania są ciągle doskonalone przez badaczy. W procesach tych, poza stosowanymi standardowo katalizatorami, używane są także enzymy takie jak lipazy, które odpowiadają w organizmach żywych za rozrywanie lub tworzenie wiązania C-O w grupie estrowej, w związku z czym znalazły zastosowanie w przemysłowej syntezie estrów. Coraz większego znaczenia w ostatnich latach nabiera prowadzenie procesów enzymatycznych metodą ciągłą, co udało się uzyskać opracowując bardzo stabilne biokatalizatory. Sprawia to, że procesy enzymatyczne są coraz bardziej konkurencyjne wobec tych aktualnie prowadzonych w przemyśle. Przegląd literatury dotyczy zarówno procesów ciągłych jak i okresowych.

Methods of obtaining of compounds with esters group

Keywords: esters, biocatalysis, esterification reaction, lipases

Abstract: An article contains a brief review through methods of obtaining of esters, including enzymatic catalysis. Esters are compounds with big significance in the chemical industry. Techniques, in which esters are obtaining, are still developed. The use of enzymes allows to eliminate acidic, basic or metallic catalysts from the reaction mixture. Lipases are enzymes which are responsible for tearing or forming an ester bond in living organisms, therefore lipases are also applied in esters synthesis. In recent years the importance of enzymatic flow processes are growing fast due to the increasing stability of biocatalysts. It causes that enzymatic processes are a great alternative for standard industrial processes. A review contains both flow and batch processes for esters formation.

Anna Kamela¹

Ocena przyczyny uszkodzenia rur festonu

1. Wprowadzenie

Główną przyczyną awarii związanych z niszczeniem rur parownika jest korozja od strony wodnej oraz spalin. Jest to konsekwencja zachodzących procesów korozyjnych oraz tworzenia osadów na elementach metalowych kotłów, stykających się bezpośrednio z produktami spalania i z wodą kotłową. Korozja jest najbardziej niebezpieczna, gdy ma charakter elektrochemiczny [1]. Elektrochemiczna korozja kontaktowa zachodzi w miejscu styku dwóch metali, w momencie kiedy różnica potencjałów elektrycznych jest większa niż 0,27V. Wtedy na powierzchni metalu pozostającego w kontakcie z roztworem wodnym tworzy się ogniwo i zaczyna płynąć prąd. Przyczynia się to do sytuacji, w której cząstki metalu zyskują ładunek i odrywają się od powierzchni. Dochodzi do uszkodzenia elementu na skutek odpadania produktów korozji i postawiania nierówności np. w postaci wżerów [2].

Korozja kontaktowa powoduje zniszczenie metali mniej szlachetnych, czyli o niższym potencjale elektrycznym. Na metalu, który jest bardziej szlachetny powstaje warstwa metalu mniej szlachetnego [3]. Wartości potencjałów elektrycznych metali są odnoszone do wodoru i są zestawiane w tzw. szeregu napięciowym metali. Przykładowe wartości potencjałów elektrycznych pokazano w tabeli 1. W przypadku połączenia żelaza i miedzi (stali i miedzi) różnica potencjałów wynosi 0,81 V. Materiałem ulegającym uszkodzeniu w tym połączeniu jest stal. Żelazo jako metal bardziej aktywny (niż Cu) stanowi anodę ogniwa i samoczynnie przechodzi do roztworu wodnego w postaci jonów Fe^{2+} .

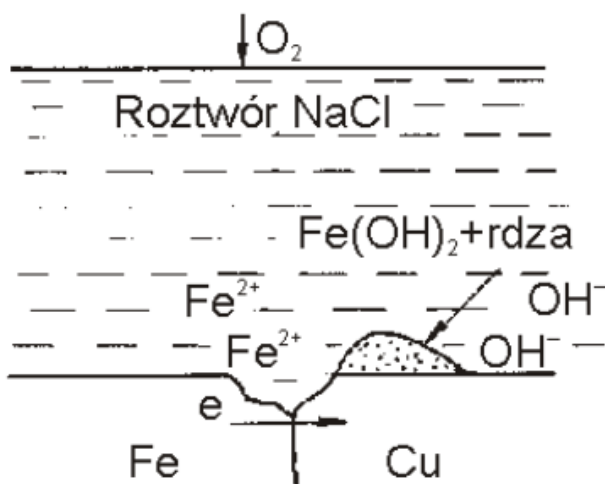
Tabela 1. Wartości potencjałów elektrochemicznych wybranych metali i wodoru

Pierwiastek	Cr	Fe	Ni	Zn	Pb	H	Cu
Potencjał [V]	-0,71	-0,44	-0,24	-0,14	-0,13	0,00	+0,37

[Opracowanie własne na podstawie [3]]

Procesowi utleniania Fe towarzyszy proces redukcji zachodzący na miedzianej katodzie. W wyniku reakcji katodowej z jonów OH^- i Fe^{2+} powstaje $\text{Fe}(\text{OH})_2$, który utlenia się w obecności tlenu do $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Mieszanina tych wodorotlenków tworzy następnie warstwę produktów korozji, które odpadając od powierzchni przyczyniają się do powstawania wżerów w materiale [1]. Schemat działania ogniwa pokazano na rys. 1.

¹ Anna.Kamela@polsl.pl, Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Politechnika Śląska, <http://wimim.polsl.pl/>



Rysunek 1. Ogniwo korozyjne [4]

2. Badania własne

2.1. Cel i zakres badań

Celem badań było określenie przyczyny uszkodzenia rur festonu. Zakres pracy obejmował badania metalograficzne na mikroskopie stereoskopowym (SM), mikroskopie świetlnym (LM) oraz na elektronowym mikroskopie skaningowym (SEM) wraz z mikroanalizą składu chemicznego EDS. Wyniki badań metalograficznych uzupełniono o pomiar twardości i statyczną próbę rozciągania.

2.2. Materiał do badań

Do badań wykorzystano próbki wycięte z dostarczonego fragmentu rury festonu wykonanej ze stali 16Mo3 o grubości ścianki 5 mm i średnicy 57 mm. Dostarczoną rurę oraz miejsce wycięcia próbki do badań metalograficznych pokazano na rys. 2. Skład chemiczny stali pokazano w tabeli 2 (atest 3.2 nr 02/12/1417, zgodny z normą EN 10204).

a)



b)



Rysunek 2. Próbkę do badań: a) fragment rury po wycięciu, b) rura z widocznym uszkodzeniem
[Opracowanie własne]

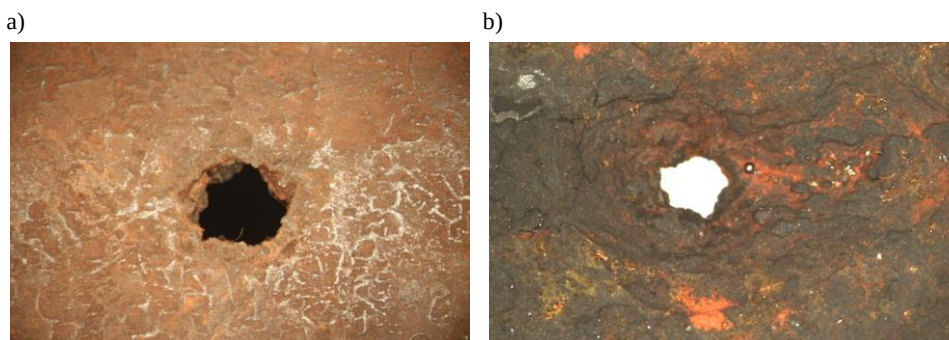
Tabela 2. Skład chemiczny stali 16Mo3 (% mas.)

C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	Cu	P	S	Al	Fe
0,18	0,71	0,18	0,16	0,07	0,27	0,16	0,01	0,001	0,027	osnowa

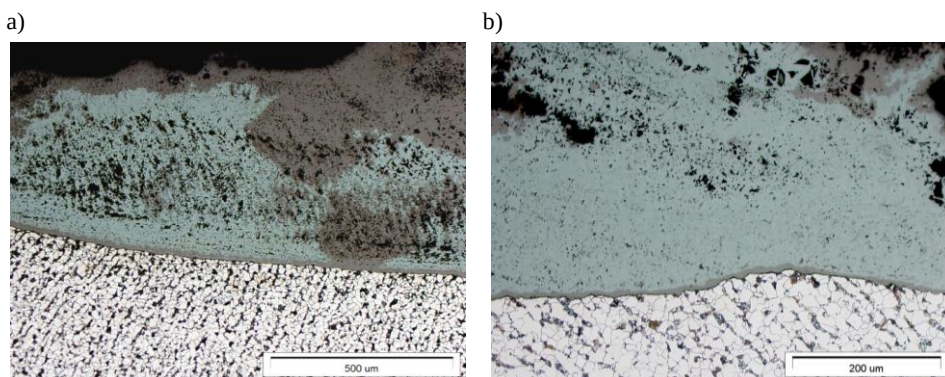
[Opracowanie własne na podstawie atestu 3.2 nr 02/12/1417]

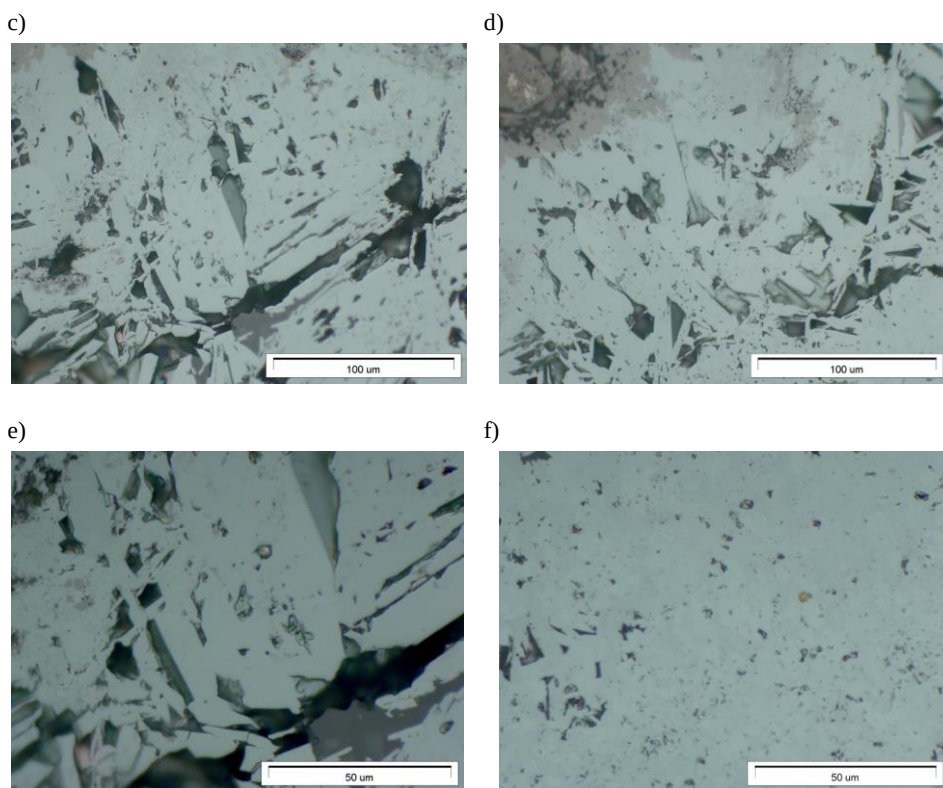
2.3. Badania metalograficzne

Do badań strukturalnych przygotowano zglądy metalograficzne, które następnie były trawione w 5% nitalu przez 10s. Wstępne obserwacje struktury wykonano na mikroskopie stereoskopowym (SM) Olympus ZSX9 przy powiększeniach do 50x. Wyniki tych obserwacji pokazano na rys. 3. Badania przy powiększeniach do 500x wykonano na mikroskopie świetlnym (LM) Olympus GX71 w technice pola jasnego (rys. 4). Uzupełnieniem badań metalograficznych były badania struktury na elektronowym mikroskopie skaningowym Hitachi S-3400N (SEM) w technice SE oraz BSE, przy powiększeniach 500x-1000x. Przykładowe struktury pokazano na rys. 5.



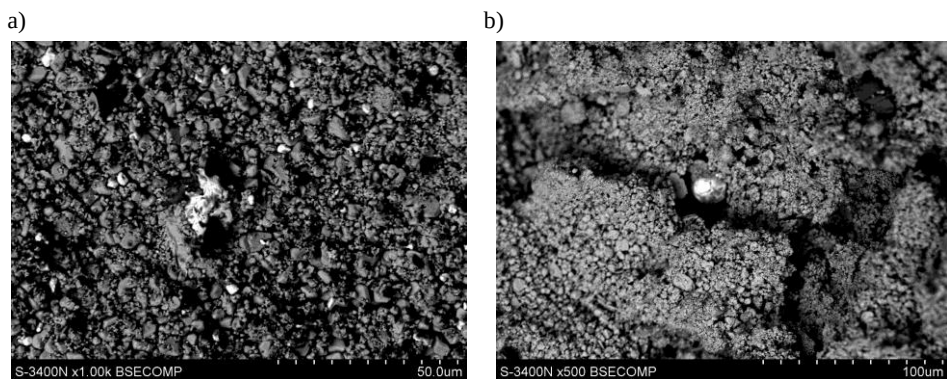
Rysunek 3. Makrostruktura w obszarze zniszczenia a) zewnętrzna strona rury, b) wewnętrzna strona rury [Opracowanie własne]

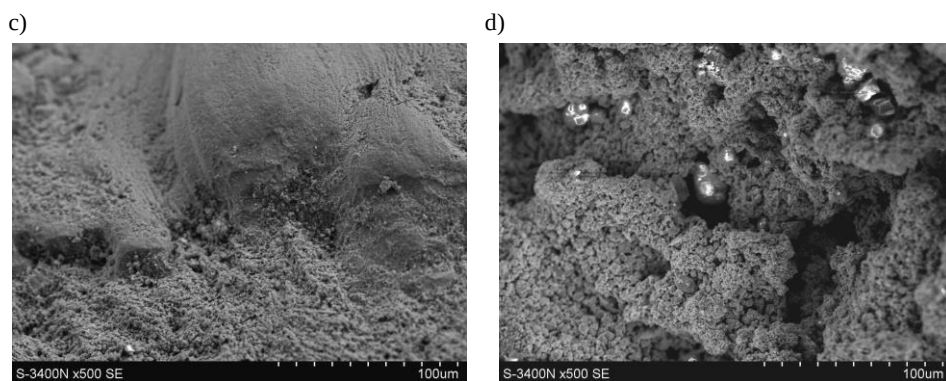




Rysunek 4. Mikrostruktura osadów (LM): a) - f) osady po wewnętrznej stronie rury
[Opracowanie własne]

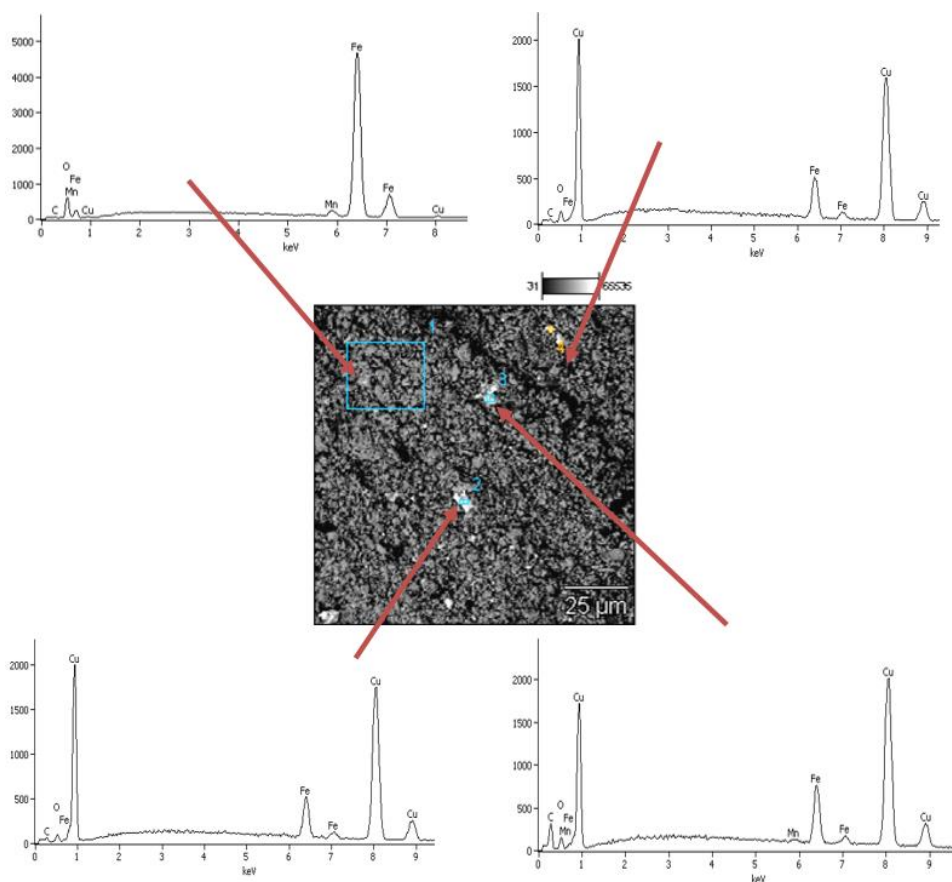
Obserwacje mikrostruktury wykazały obecność na powierzchni rury osadów. Utworzona warstwa jest niejednorodna, wykazuje skłonność do rozwarstwiania. W badanym osadzie można zaobserwować obecność cząstek o kształcie zbliżonym do kulistego.





Rysunek 5. Mikrostruktura osadów (SEM): a) - d) Osady po wewnętrznej stronie rury [Opracowanie własne]

2.4. Mikroanaliza składu chemicznego osadów (EDS)



Rysunek 6. Wyniki mikroanalizy składu chemicznego osadów korozji [Opracowanie własne]

Mikroanalizę składu chemicznego wykonano na elektronowym mikroskopie skaningowym Hitachi S3400N (SEM) wyposażonym w układ do mikroanalizy składu chemicznego metodą EDS. Przykładowe wyniki badań skorodowanych powierzchni pokazano na rys. 6.

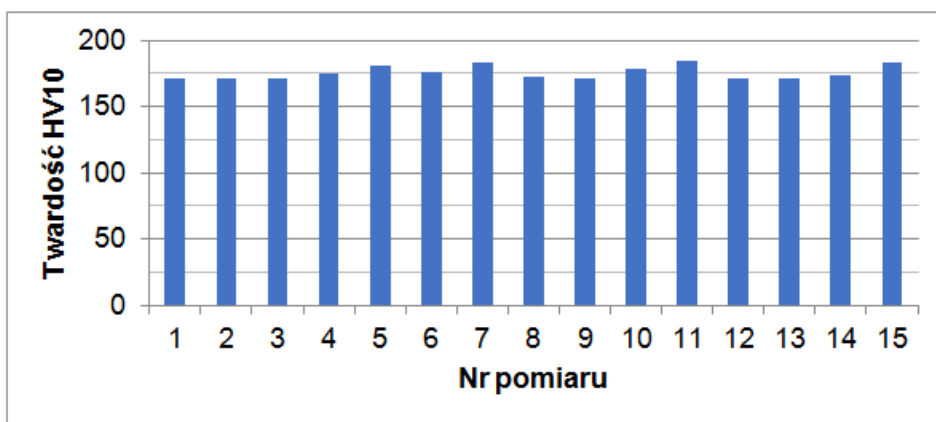
Przeprowadzona mikroanaliza składu chemicznego wskazuje na obecność w osadach cząstek miedzi.

2.5. Pomiary twardości

Badania twardości wykonano metodą Vickersa przy obciążeniu 98 N (HV10). Punkty pomiarowe pokazano na rys. 7. Wyniki pomiarów pokazano na rys. 8.



Rysunek 7. Miejsca pomiaru twardości [Opracowanie własne]

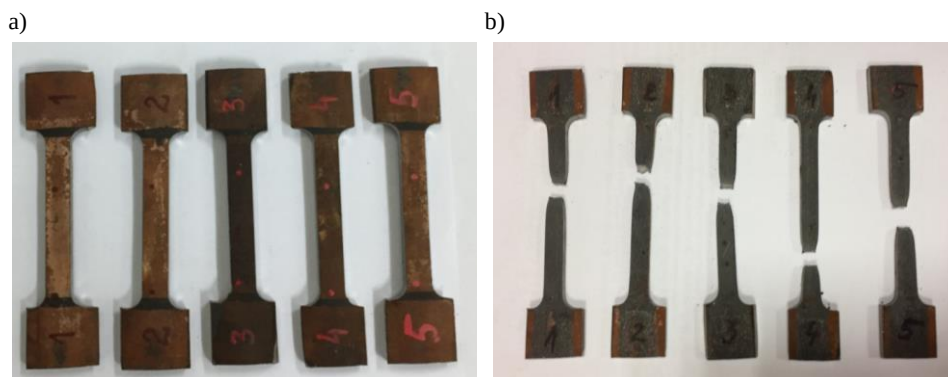


Rysunek 8. Wyniki pomiaru twardości (HV10) [Opracowanie własne]

Średnia wartość twardości wynosi 176 HV. W badanej rurze zmiany rozkładu twardości są nieznaczne, co świadczy o jednorodności materiału.

2.6. Statyczna próba rozciągania

Do badania zostało przygotowane pięć próbek o szerokości 5 mm i długości 50 mm (rys. 9a). Próba rozciągania została przeprowadzona na maszynie wytrzymałościowej ZWICK/ROELL Z100 THW. Wyniki z próby rozciągania przedstawiono w tabeli 3, natomiast krzywe rozciągania pokazano na rys. 10. Próbkę po zerwaniu pokazano na rys. 9b.

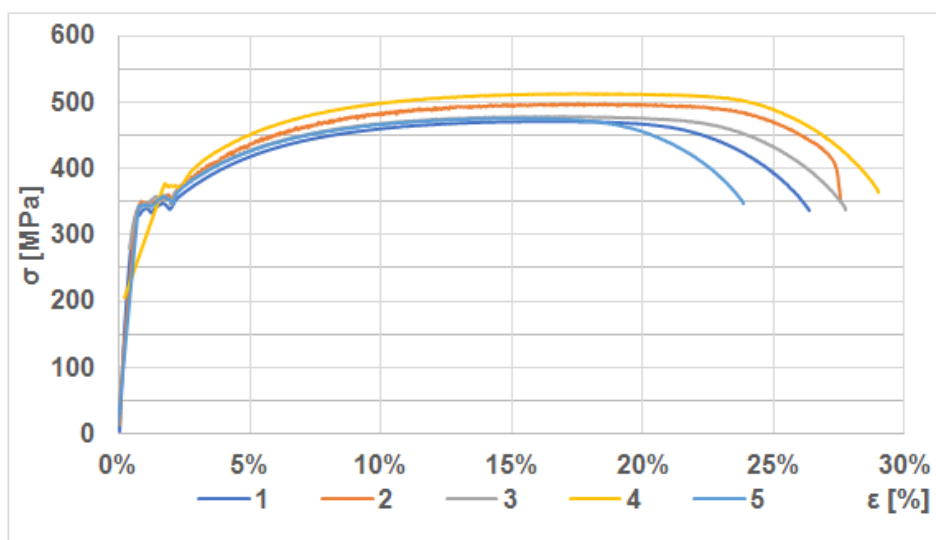


Rysunek 9. Wyniki statycznej próby rozciągania a) próbki przygotowane do badania, b) próbki po zerwaniu [Opracowanie własne]

Tabela 3. Wyniki ze statycznej próby rozciągania

	1	2	3	4	5	średnia
Rm [MPa]	472	498	479	514	475	488
Re [MPa]	334	346	345	370	346	348
A [%]	21	25	23	27	20	23

[Opracowanie własne]



Rysunek 10. Krzywe rozciągania dla badanych próbek [Opracowanie własne]

3. Wnioski

Obserwacje mikrostruktury wykazały utworzenie na powierzchni rury niejednorodnej warstwy, wykazującej skłonność do rozwarstwiania. W jej składzie ujawniono występowanie cząstek miedzi. Mogły one przyczynić się do wystąpienia procesów korozji elektrochemicznej i pocienienia ścianki festonu w badanym miejscu, co w przypadku działania podwyższonej temperatury oraz ciśnienia spowodowało wyrwanie fragmentu rury. Wyniki pomiaru twardości wykazały twardość na poziomie ok. 176 HV10. Wytrzymałość na rozciąganie materiału R_m wynosi ok. 488 MPa, $R_{p0,2}$ ok. 348 MPa, natomiast wydłużenie A ok. 23%.

Literatura

1. Dobrzański L.A.: Kształtowanie struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich i biomedycznych, Open Access Library, (Gliwice) 2009.
2. Wicks Z.W., Jones F.N., Papas S.P., Wicks D.A.: Organic Coatings, Science and Technology, (Willey) 2007.
3. Praca zbiorowa pod red. Banaś K., Solarski W.: Chemia dla inżynierów, AGH OEN, (Kraków) 2000.
4. http://www.chemia.odlew.agh.edu.pl/dydaktyka/Dokumenty/ChO_WO/Wirtotechnologia/korozja_ochrona_wirto.pdf [08.01.2018].

Ocena przyczyny uszkodzenia rur festonu

Słowa kluczowe: korozja elektrochemiczna, niszczenie korozyjne, feston, rury parownika

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań mających na celu określenie przyczyny uszkodzenia rur festonu parownika. W zakresie przeprowadzonych badań wykonano badania metalograficzne na stereoskopie, mikroskopie świetlnym oraz na elektronowym mikroskopie skaningowym. Uzupełnieniem badań była mikroanaliza składu chemicznego EDS. W celu oceny właściwości mechanicznych wykonano pomiar twardości oraz statyczną próbę rozciągania. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono obecność na powierzchni rury warstwy produktów korozji zawierających cząstki miedzi. Na skutek kontaktu podłoża stalowego z miedzią obecną w warstwie osadów mogą zachodzić reakcje przyczyniające się do postępowania korozji elektrochemicznej, która powoduje ubytki w materiale rury.

Assessment of the cause of festoon pipe damage

Keywords: electrochemical corrosion, corrosive destruction, festoon pipe, evaporator pipes

Abstract: This article presents the results of investigations to determine the cause of damage of evaporator festoon tubes. Within the scope of the conducted examinations, metallographic examinations were performed on stereoscopy, light microscopy and on the scanning electron microscope. A complement to the research was the microanalysis of the chemical composition (EDS). In order to evaluate the mechanical properties, hardness measurements and a static tensile test were carried out. On the basis of the results, the presence of a layer of corrosion products containing copper particles was found on the surface of the pipe. Due to the contact of the steel substrate with the copper present in the corrosion layer, there may be reactions that contribute to the conduct of electrochemical corrosion, which causes losses in the material of the pipe.

Bogdan Cygan¹, Jan Jezierski²

Ocena wpływu wartości CE na wielkość i ilość wydzielen grafitu kulkowego na przykładzie modelu schodkowego

1. Wprowadzenie

Żeliwo, dzięki swoim korzystnym właściwościom technologicznym i odlewniczym oraz stosunkowo nieskomplikowanej technologii topienia, pozostaje nadal najbardziej rozpowszechnionym tworzywem, z którego wykonuje się odlewy, o masie i gabarytach, zawierających się w przedziale od kilkunastu gramów do kilkuset Mg i od kilku milimetrów do kilkunastu metrów. O ile pozycja żeliwa w ogólnej produkcji odlewów pozostaje niemal niezmienna, o tyle wyraźne tendencje zarysowują się w zakresie gatunków wytwarzanego żeliwa oraz charakteru wytwarzanych z niego odlewów [1]. Od wielu lat widoczny jest wciąż silny trend zastępowania żeliwa szarego z grafitem płatkowym, gatunkami zawierającymi wydzielenia kulkowe, czyli żeliwem sferoidalnym.

Nawiązując do tematu niniejszej publikacji, wpływ wartości eutektycznego równoważnika węgla CE w żeliwie sferoidalnym wydaje się być ciągle zagadnieniem aktualnym wśród odlewników / metalurgów. Dobór odpowiednich wartości CE w zależności od grubości ścianki, rodzaju zastosowanych mas formierskich a tym samym szybkości stygnięcia, jest niejednokrotnie sporym wyzwaniem stawianym przed metalurgiem. Pomimo stosowania różnego rodzaju programów symulacyjnych przebiegu stygnięcia i krystalizacji odlewów, nie do końca możemy być pewni, że dobrane przez nas wartości eutektycznego równoważnika węgla CE będą odpowiednie dla uzyskania wymaganej ilości i wielkości wydzielen grafitu, a także ich optymalnego rozkładu w objętości odlewu. To wszystko stawia metalurga przed wyzwaniem, które ma na celu odpowiednie „wyregulowanie” wartości CE do wartości optymalnych.

Z analizy literatury wynika, iż wartość eutektycznego równoważnika węgla CE ma istotny wpływ na ilość i wielkość wydzielen grafitu kulkowego w odlewach, w zależności od grubości ścianki, jest to efekt tzw. wrażliwości na grubość ścianki odlewów [1-3].

Krystalizacja rozpoczyna się od procesu zarodkowania ziaren eutektycznych, który prowadzi do ustalenia końcowej liczby ziaren w odlewie, natomiast

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

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

podczas przemiany eutektoidalnej austenitu kształtuje się osnowa metalowa. Na liczbę ziaren eutektyki grafitowej w żeliwie (liczba kulek bądź wydzielen grafitu wermikularnego) w znaczący sposób wpływa skład chemiczny metalu, rodzaj i ilość zużytego modyfikatora (przy zapewnieniu wymaganej zawartości Mg), a także szybkość chłodzenia odlewu, wyrażona między innymi grubością ścianki odlewu [1].

Optymalna liczba kulek grafitu zależy od przekroju ścianek wyrażanych najczęściej poprzez tzw. moduł odlewu [2]. Liczba sferoidów grafitu utworzonych podczas krzepnięcia (lub liczba centrów zarodkowania) jest funkcją składu chemicznego oraz przechłodzenia (lub szybkości chłodzenia) ciekłego metalu. Proces modyfikacji, który jest bardziej efektywny w żeliwie pod – niż nadeutektycznym, zasadniczo zmienia potencjał zarodkowania cząstek grafitu. Zwiększenie przechłodzenia podczas krzepnięcia eutektycznego zwiększa szybkość zarodkowania i jak należy oczekiwać, gęstość sferoidów. Szybkość chłodzenia zwiększa również zakres temperatury przemiany eutektycznej [2].

Przy tym samym przechłodzeniu szybkości wzrostu grafitu i austenitu nie są jednakowe ze względu na różne mechanizmy wzrostu. Szybkość wzrostu cząstek grafitu zmienia się z kierunkiem wzrostu kryształu oraz poziomem zanieczyszczeń w ciekłym metalu.

Wzrost grafitu zależy od szybkości, z jaką granice rozdziału ciecz – ciało stałe o różnej strukturze mogą być przyłączane do struktury krystalograficznej grafitu na płaszczyznach bazalnej albo pryzmatycznej [2].

Duża szybkość stygnięcia powoduje znaczące zwiększenie liczby kulek grafitu w strukturze żeliwa. Wzrost szybkości stygnięcia zwiększa liczbę kulek grafitu, zmniejszając zarazem odległości między nimi; na skutek skrócenia drogi dyfuzji węgla zwiększa się udział ferrytu w osnowie. Z drugiej strony, zwiększenie szybkości stygnięcia sprzyja przemianie austenitu w perlit o coraz większej dyspersji. Szybkość stygnięcia wpływa także na morfologię grafitu.

W miarę zmniejszania grubości ścianki łatwiej jest uzyskać grafit o dużym stopniu sferoidalności, a tym samym można ograniczyć niezbędną do tego zawartość pierwiastków sferoidyzujących [3].

Szybkość stygnięcia jest nie tylko funkcją grubości ścianki (dla danej temperatury odlewania i rodzaju masy formierskiej), ale zależy również od grubości sąsiadujących części odlewu, od sposobu zasilania czy czasu przepływu metalu przez dany przekrój [3].

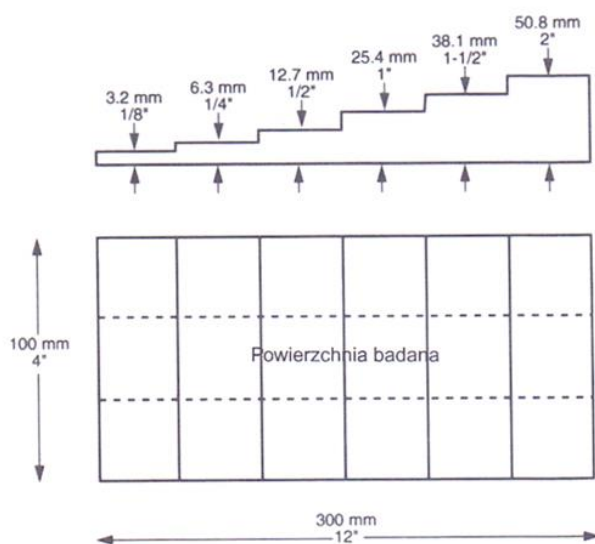
W odniesieniu do odlewów supercieńkościennych (jakim niewątpliwie jest najmniejszy schodek z próby schodkowej), wg [3]: zwiększenie CE (niezależnie od odległości od wlewu doprowadzającego) powoduje wzrost liczby kulek grafitu. Wpływ CE na udział ferrytu jest niewielki. Z jednej strony zwiększenie CE oznacza większą liczbę kulek grafitu oraz znaczny udział grafitu, co sprzyja ferrytyzacji. Z drugiej strony (w żeliwie nadeutektycznym) wpływa na zwiększenie spadku temperatury płynącej strugi w pierwszym okresie

stygnięcia, powodując większą szybkość stygnięcia oraz perlityzację osnowy, a także obniżenie długości płynięcia [3].

2. Cel badań

Celem badań było określenie wpływu różnych wartości eutektycznego równoważnika węgla CE na ilość i wielkość wydzieleni grafitu kulkowego na przykładzie modelu schodkowego (próby schodkowej) - schemat modelu schodkowego przedstawiono na rysunku 1. [2].

Próba schodkowa służy do oceny skłonności żeliwa do tworzenia wad wewnętrznych w zależności od wartości CE (eutektycznego równoważnika węgla) oraz do badania skuteczności działania modyfikatorów. Próba schodkowa daje informacje o wpływie grubości ścianki na mikrostrukturę odlewów (udział perlitu i ferrytu) oraz na liczbę wydzieleni grafitu kulkowego w zależności od szybkości chłodzenia.



Rysunek 1. Schemat modelu schodkowego [2]

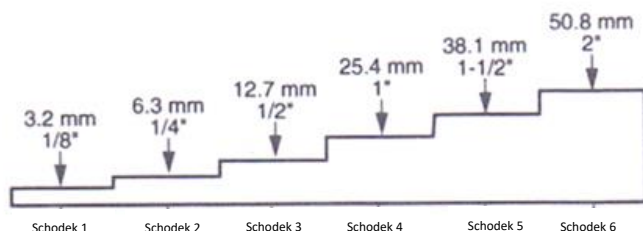


Rysunek 2. Odlew modelu schodkowego [Opracowanie własne na podstawie[2]]

3. Zakres badań

Badania dotyczyły całego zakresu grupy żeliw sferoidalnych, czyli żeliwa podeutektycznego, okołoeutektycznego i nadeutektycznego. Wartość eutektycznego równoważnika węgla oszacowano wg formuły: $CE = C + 0,31Si + 0,33P \approx C + 1/3(Si + P)$ [1].

Próbki do badań mikrostruktury pobierano z każdego stopnia (schodka) odlewu próbnego, tak by zbadać wpływ szybkości stygnięcia na ilość i wielkość wydzieliń grafitu. Oznaczenie schodków przedstawiono schematycznie na rysunku 3.



Rysunek 3. Schemat pobierania próbek do oceny grafitu [Opracowanie własne na podstawie [2]]

4. Metodyka badań

Zaplanowano cykl wytopów eksperymentalnych, które realizowane były w warunkach przemysłowych odlewni żeliwa sferoidalnego, wytwarzającej odlewy dla przemysłu motoryzacyjnego. Aby zrealizować założony zakres badań i przeanalizować najważniejsze parametry procesu, wpływające na charakter krystalizacji ciekłego stopu, ustalono następujące warunki prowadzenia prób:

- temperatura zalewania form próbnych w zakresie: 1380 - 1400°C,
- odpowiedni zakres składu chemicznego w odniesieniu do pierwiastków sprzyjających perlityzacji osnowy (Mn= 0,5 – 0,4%, Cu= 0,75 – 0,8%),
- stały czas stygnięcia odlewów w formie – 55 - 58 min.,
- parametry masy formierskiej (zawartość wody: 2,9 – 3,1%, zawartość gliny aktywnej: 6,8 – 7,2%, temperatura masy formierskiej: 40- 45°C),
- próby prowadzone z sferoidyzacją i modyfikacją żeliwa w procesie Inmould.

5. Warunki prowadzenia badań

Badania metalograficzne prowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 945 „Mikrostruktura żeliwa - Część 1: Klasyfikacja wydzieliń grafitu na podstawie analizy wizualnej”. Ocena została przeprowadzona przy pomocy mikroskopu optycznego Carl Zeiss, przy powiększeniu x100, z dedykowanym oprogramowaniem do analizy obrazu, które pozwala na:

- ocenę stopnia sferoidyzacji, liczby i wielkości wydzieliń grafitu,

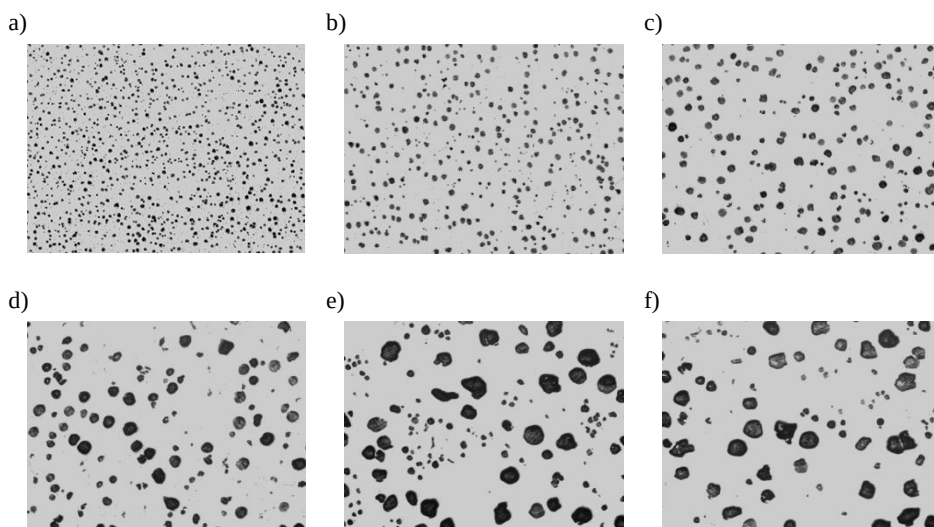
- automatyczną ocenę osnowy żeliwa (perlit, ferryt).

Ocena ilości i wielkości wydzielił grafitu kulkowego została przeprowadzona na próbkach wyciętych z odlewu schodkowego.

6. Wyniki badań metalograficznych

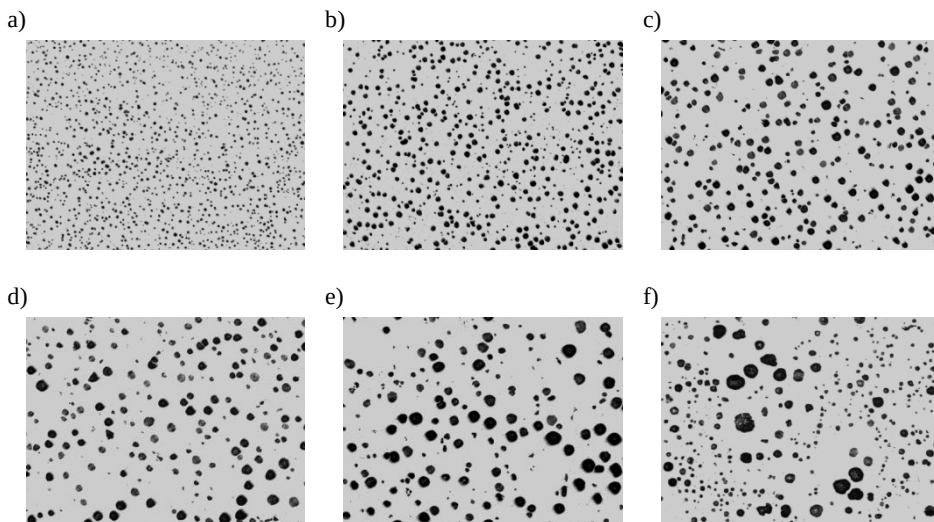
Poniżej, osobno dla każdej grupy żeliw: pod-, nad- i okołoeutektycznych, przedstawiono zdjęcia zgładów metalograficznych nietrawionych. Dla każdej grupy żeliw wybrano reprezentatywne obrazy, przedstawiające mikrostrukturę z kolejnych schodków (ścianek o różnej grubości / module). Zdjęcia na rysunkach od 4 do 6 ułożone są w następującej kolejności: od lewej od a) do f) przedstawione są struktury kolejnych schodków od 1 do 6 zgodnie z rysunkiem 3. Po przedstawieniu struktur metalograficznych, zaprezentowano krótką analizę wyników, zwłaszcza porównanie liczby i wielkości wydzielił sferoidalnego grafitu.

6.1. Żeliwo podeutektyczne CE – 4,12



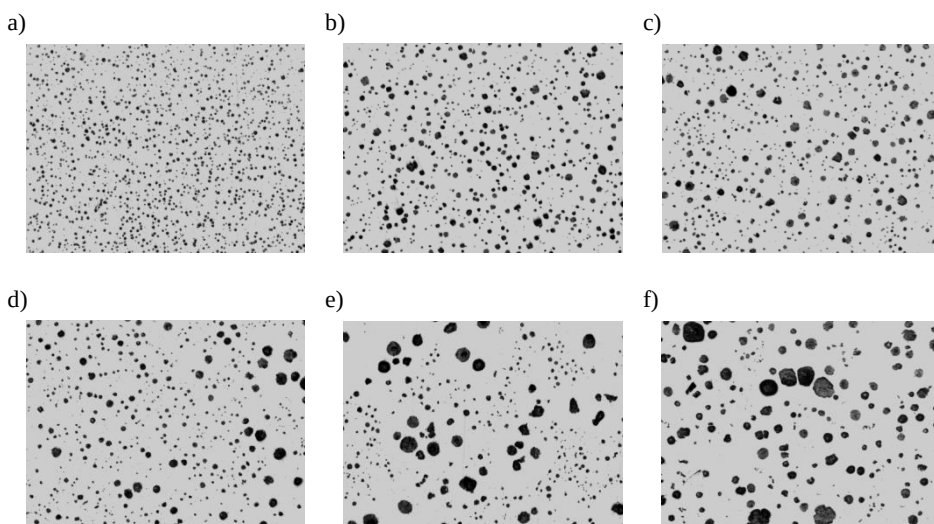
Rysunek 4. Ilość wydzielił grafitu dla CE = 4,12 [$1/\text{mm}^2$]:
a) 750, b) 350, c) 172, d) 130, e) 105, f) 72 [Opracowanie własne]

6.2. Żeliwo okołoeutektyczne CE – 4,28



Rysunek 5. Ilość wydzieliń grafitu dla CE = 4,28 [1/mm²]:
a) 900, b) 475, c) 257, d) 175, e) 138, f) 110 [Opracowanie własne]

6.3. Żeliwo nadeutektyczne CE – 4,46

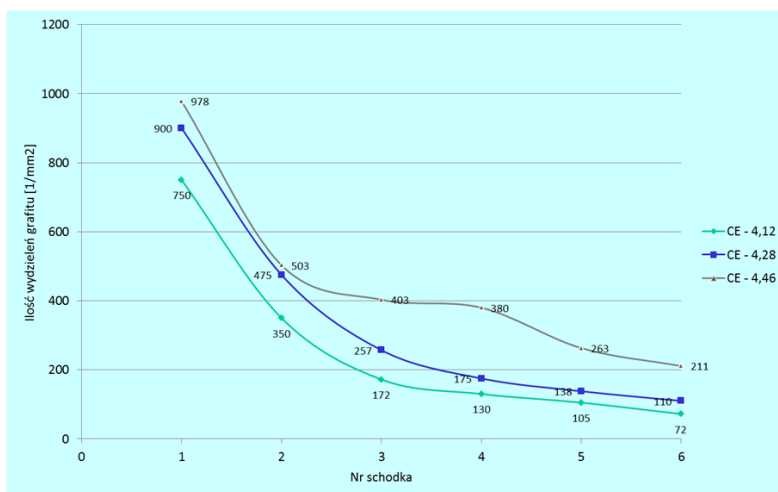


Rysunek 6. Ilość wydzieliń grafitu dla CE = 4,46 [1/mm²]:
a) 978, b) 503, c) 403, d) 380, e) 263, f) 211 [Opracowanie własne]

6.4. Zestawienie wyników – porównanie danych

Na rysunku 7 dokonano zbiorczego zestawienia wyników analizy metalograficznej pod kątem liczby wydzieliń grafitu na mm² dla wszystkich

trzech grup żeliw. Wyraźnie widoczna jest tendencja do zwiększania się liczby kulek grafitu wraz ze wzrostem wartości równoważnika CE i jest to niezależne od grubości ścianki odlewu.



Rysunek 7. Porównanie wyników z zalanych prób [Opracowanie własne]

6.5. Zestawienie wyników – porównanie odlewów modeli schodkowych

Na rysunku 8 przedstawiono zbiorcze zestawienie zdjęć przekrojów odlewów schodkowych dla pełnego zakresu zmienności równoważnika węgla. Dla przypadku żeliw pod- i okołoeutektycznych wyraźnie widać wady wypaczenia oraz tzw. „obciążenie” dolnych powierzchni odlewów próbnych.



Rysunek 8. Porównanie odlewów modeli schodkowych [Opracowanie własne na podstawie [2]]

7. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

- przy stałej wartości równoważnika eutektycznego węgla CE, ilość wydzielen grafitu kulkowego rośnie ze zmniejszeniem grubości ścianki,
- przy stałej wartości równoważnika eutektycznego węgla CE, wielkość wydzielen grafitu kulkowego rośnie ze zwiększeniem grubości ścianki,
- zwiększenie wartości CE powoduje wzrost liczby kulek grafitu,
- wzrost prędkości stygnięcia wpływa na zwiększenie ilości kulek grafitu w strukturze żeliwa,
- obniżenie wartości CE powoduje pojawienie się wad odlewów tzw. „obciągnięć”,
- skład chemiczny metalu (głównie C i Si), ma istotny wpływ na liczbę kulek grafitu,
- wysokie wartości CE powodują pojawienie się w mikrostrukturze wydzielen grafitu pierwotnego, co wyraźnie zostało zaobserwowane przy $CE=4,46$, dla grubości ścianki 38,1 mm i 50,8mm.

W odniesieniu do przeprowadzonych badań powyższe wnioski mają swoje uzasadnienie w praktyce odlewniczej. Coraz większe wymagania stawiane odlewom zwłaszcza w odniesieniu do odlewów z charakterystykami bezpieczeństwa, tzn. mającymi wpływ na bezpieczeństwo użytkownika np. w branży samochodowej wymagają przygotowania odpowiednio wysokiej jakości ciekłego żeliwa. Niezwykle ważnym jest zapewnienie odpowiedniej ilości i wielkości wydzielen grafitu kulkowego w zależności od grubości ścianki odlewu. Ważnym również jest, aby w strukturze uniknąć wydzielen grafitu pierwotnego, który w sposób drastyczny pogarsza właściwości mechaniczne odlewu.

Duży wpływ na uzyskanie odpowiedniej ilości wydzielen grafitu ma przygotowanie ciekłego żeliwa, tzw. jakość metalurgiczna ciekłego żeliwa wyrażona skłonnością do zarodkowania grafitu. Kontrola jakości metalurgicznej ciekłego żeliwa, zwłaszcza w przypadkach długiego czasu wytrzymywania tego żeliwa w wysokich temperaturach (wyższych od temperatury inwersji) jest niezwykle istotna dla oceny poszczególnych wskaźników, takich jak: TL (temperatura likwidus), TELow (najniższa temperatura przemiany eutektycznej – minimalna rzeczywista temperatura krystalizacji eutektyki grafitowej) czyli wskaźnik potencjału zarodkowania żeliwa oraz innych parametrów ciekłego stopu. Warto nadmienić, że przeprowadzone badania i uzyskane wyniki odnoszą się do próbek wyciętych z odlewów schodkowych dając obraz mikrostruktur z warunków nieco odmiennych od tych w których krystalizują odlewy, w trakcie standardowej produkcji. Stąd też istotną sprawą jest znalezienie odpowiednich zależności pomiędzy warunkami krystalizacji w odlewach modeli schodkowych a rzeczywistymi warunkami krystalizacji odlewów w formach, co powinno być tematem dalszych poszukiwań naukowych.

Literatura

1. Guzik E.: Procesy uszlachetniania żeliwa - wybrane zagadnienia. Monografia nr 1M. Archiwum Odlewnictwa, PAN, Katowice 2001.
2. Sorelmetal, Rio Tinto Iron &Titanium: Sorelmetal: o żeliwie sferoidalnym. Warszawa 2006.
3. Górny M.: Kształtowanie struktury supercienkościennych odlewów z żeliwa sferoidalnego. Wydawnictwo Naukowe AKAPIT. Kraków 2010.

Ocena wpływu wartości CE na wielkość i ilość wydzielen grafitu kulkowego na przykładzie modelu schodkowego

Słowa kluczowe: żeliwo sferoidalne, próba schodkowa, równoważnik węgla

Streszczenie: W pracy poruszono temat wpływu eutektycznego równoważnika węgla CE na ilość i wielkość wydzielen grafitu kulkowego w żeliwie sferoidalnym w zależności od grubości ścianki odlewu modelu schodkowego. Temat ten jest niezwykle istotny w kontekście właściwości użytkowych odlewów. Zapewnienie odpowiedniej ilości i wielkości wydzielen grafitu wymaga od metalurga znajomości zjawisk związanych z krystalizacją żeliwa, znajomości podstaw analizy termicznej, umiejętności kontroli ciekłego żeliwa, wyjściowego do zabiegu sferoidyzacji i modyfikacji jak również kontroli żeliwa końcowego (po zabiegu sferoidyzacji i modyfikacji grafityzującej). Połączenie tych umiejętności znacznie pomaga w projektowaniu procesu metalurgicznego dla odlewów z żeliwa sferoidalnego, a przede wszystkim pozwala skutecznie zarządzać tym procesem.

The evaluation of the CE influence on the size and number of the spheroidal graphite precipitation on the step-sample model

Keywords: ductile iron, step-sample, carbon equivalent

Abstract: In the article the topic of the carbon equivalent CE influence on the number and size of spheroidal graphite precipitation in the ductile iron dependent on wall thickness of the step-sample was analysed. This topic is very important in the context of castings properties. The proper number and size of the graphite precipitations requires the metallurgist has a wide knowledge of the phenomena of cast iron crystallization, the skills of liquid iron control, both the primary alloy before the spheroidizing and inoculation processes and final melt after all the procedures. The combination of such knowledge and skills significantly helps to design the metallurgical process for the ductile iron castings production but primarily, successfully manage the entire process.

Roksana Poloczek¹, Joanna Przondziona²

Odporność korozyjna drutów przeznaczonych na implanty urologiczne

1. Wstęp

Analizując historię rozwoju tworzyw metalicznych, wykorzystywanych na implanty, stwierdza się wykorzystanie większości metali i ich stopów. Odznaczają się one dobrą odpornością na korozję, biotolerancją oraz odpowiednimi własnościami fizykochemicznymi i mechanicznymi. Prowadzone są badania nad oceną przydatności użytkowej, dzięki którym wyselekcjonowano te metale i stopy, które bezpiecznie mogą być stosowane w praktyce chirurgicznej.

2. Charakterystyka biomateriałów metalowych

Aby dobrać odpowiednie własności biomateriału metalowego niezbędna jest analiza stanu naprężeń i odkształceń, dalsza weryfikacja modelu implant-tkanka w symulowanych warunkach laboratoryjnych i ostatecznie ocena kliniczna. W ostatnich latach wprowadzona została technika elastycznego kontaktu implantu z tkanką. Odkształcenie powoduje inicjację potencjałów elektrycznych, która decyduje o przebiegającym procesie resorpcji i tworzenia. Od tych zjawisk zależy adaptacja cech geometrycznych, struktury i własności mechanicznych do obciążenia uwarunkowanego aktywnością mięśni, grawitacją. Kluczowe są także badania biologiczne, które dotyczą oceny biokompatybilności implantów w tkankach zwierząt doświadczalnych w celu ujawnienia reakcji toksykologicznych, alergicznych i efektów drażnienia. Następuje wszczepienie implantów do odpowiednich tkanek. Materiały implantacyjne przeznaczone do zastosowania na okres 30 dni są oceniane pod względem cytotoksyczności, działania uczulającego i drażniącego, reaktywności śródskórnej, toksyczności ogólnoustrojowej, subchronicznej i przewlekłej oraz genotoksyczności. Produkty implantacyjne oceniane są pod względem czystości mikrobiologicznej w odpowiednich warunkach i według procedur kwalifikacji jakości [1].

2.1. Stale nierdzewne austenityczne

Stale chromowo-niklowo-molibdenowe są znanymi biomateriałami metalowymi, z których wytwarza się implanty stosowane w medycynie (m.in.

¹ Roksana.Poloczek@polsl.pl, Katedra Inżynierii Produkcji, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/wydzialy/rm/Strony/wimim.aspx>

² Joanna.Przondziona@polsl.pl, Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/wydzialy/rm/Strony/wimim.aspx>

płytki, wkręty, druty, stabilizatory, stenty). Skład chemiczny stali został ustalony na podstawie wieloletnich badań nad biokompatybilnością. W strukturach stali austenitycznych jest ograniczona wielkość ziarna austenitu oraz poziom zanieczyszczeń wtrąceniami niemetalicznymi. Spełnienie tych warunków zapewnia dobrą wytrzymałość, ciągliwość stali, zmniejsza podatność na pękanie, szczególnie w implantach o małych przekrojach poprzecznych. Dla stali austenitycznych stosowanych na implanty wprowadzono ograniczenia. Według zaleceń Medycznego Komitetu ASTM ds. Materiałów Chirurgicznych, ustala się rodzaj wtrąceń, ich rozmieszczenie, maksymalną wielkość ziarna oraz wyklucza się obecność ferrytu δ w strukturze [2, 3]. Austenityczne stale nierdzewne jako pierwsze zostały zastosowane na implanty. Ścisłe określony skład chemiczny oraz czystość metalurgiczna wpływają na zachowanie się implantu w środowisku organizmu, czym gwarantują odporność korozyjną i biotolerancję wszczepu. Stale Cr-Ni-Mo wypełniają zakres wymaganych własności mechanicznych dla różnych implantów. Skład chemiczny, struktura, własności mechaniczne to kryterium odbiorowe stali. Ocenie podlegają również tolerancja wymiarowa, cechy geometryczne oraz chropowatość powierzchni ($R_a = 0,16 \mu m$). Każdy implant jest poddany próbie technologicznej, dzięki której ocenie podlega własność wyrobu finalnego dla określonych obciążeń i odkształceń, które występują w czasie implantowania oraz użytkowania implantu [4].

3. Korozja elektrochemiczna drutów ze stali austenitycznej

Przeprowadzono badanie korozji elektrochemicznej drutów wykonanych ze stali X2CrNiMo17-12-2 (316L) przeznaczonych na implanty urologiczne oraz ustalono wpływ odkształcenia zadawanego w procesie ciągnienia i sposobu przygotowania powierzchni na odporność drutów na korozję wżerową. Badania przeprowadzono na drutach ze stali 316L. Druty po procesie ciągnienia na zimno poddano zabiegom szlifowania, polerowania, a część z nich pasywowano. Badania korozyjne zostały przeprowadzone również w środowisku sztucznego moczu.

4. Metodyka badań

Do badań wykorzystano druty ze stali X2CrNiMo 17-12-2 (316L), w tablicy 1 przedstawiono skład chemiczny stali 316L. Dla drutów przygotowano próbki do badań korozyjnych o powierzchni 1 cm^2 . W celu wykonania dokładnych badań ważne było odpowiednie przygotowanie próbek, czyli dokładne oczyszczenie z pozostałości smarów i zanieczyszczeń niemetalowych. Druty poddane były zabiegom szlifowania papierami ściernymi o szerokiej ziarnistości (120 – 1300). Po szlifowaniu druty polerowano elektrochemicznie. Skład i parametry procesu polerowania podano w tablicy 2.

Do badań wykorzystano druty polerowane oraz pasywowane. Próbki polerowane poddano pasywacji w 40% roztworze kwasu azotowego (V) w czasie 1h i temperaturze 6000C.

Tabela 1. Skład chemiczny badanej stali 316L (zawartość pierwiastków podana w % mas.)

Pierwiastek	Zawartość [%]
Węgiel	0,03
Chrom	18
Nikiel	14
Molibden	3,0
Mangan	2,0
Krzem	0,75
Fosfor	0,045
Siarka	0,03
Żelazo	62

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [3]]

Tabela 2. Skład roztworu oraz parametry procesu polerowania drutów
[Opracowanie własne na podstawie [3]]

Substancja	Ilość	Parametry procesu
Kwas fosforowy	55 ÷ 60% mas.	Temp. $60 \pm 1^{\circ}\text{C}$ Gęstość prądu: $40 \pm 1 \text{ A/dm}^2$ Czas: 4 min.
Kwas siarkowy	35 ÷ 45% mas.	
Kwas szczawiowy	40 ÷ 60 g/ dm ³	
Acetanilid	40 ÷ 60 g/ dm ³	
Inhibitor korozji	3 g/ dm ³	

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [3]]

W pracy wykonano testy potencjodynamiczne dla próbek poddanych zabiegom polerowania oraz polerowania i pasywowania. Odporność na korozję elektrochemiczną oceniano w oparciu o rejestrację krzywych polaryzacji anodowej metodą potencjodynamiczną. Metoda ta stanowi jeden z podstawowych sposobów określania odporności korozyjnej materiałów stosowanych do produkcji biomateriałów.

Badania przeprowadzono w alternatywnym roztworze symulującym środowisko moczu człowieka – sztucznej urynie o składzie chemicznym przedstawionym w tablicy 3. Oba roztwory A i B wchodzące w skład sztucznej uryny były mieszane ze sobą w stosunku 1:1. Elektroda odniesienia była nasycona elektroda kalomelowa (NEK) typu KP-113. Elektroda pomocniczą była elektroda platynowa typu PtP-201. Przed przystąpieniem do badań wszystkie próbki oczyszczono w 96% alkoholu etylowym w płuczce ultradźwiękowej. Rozpoczęto od wyznaczenia potencjału korozyjnego oraz

rejestrowano krzywe polaryzacji. Dla wszystkich badanych próbek potencjał ustalał się po 60 minutach.

Tabela 3. Skład chemiczny roztworu sztucznego moczu

Związek chemiczny	Ilość wody destylowanej [g/l]
Roztwór A	
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,765
Na_2SO_4	4,862
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,462
NH_4Cl	4,643
KCl	12,130
Roztwór B	
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,660
Na_2HPO_4	0,869
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,168
NaCl	13,545

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [3]]

Analiza porównawcza krzywych polaryzacji wykazała, że odkształcenie zadane w procesie ciągnięcia ma wpływ na ich przebieg. Wraz ze wzrostem odkształcenia obniżyła się wartość potencjału przebicia oraz oporu polaryzacji, ale także wzrost gęstości prądu korozyjnego. Otrzymane wyniki wskazują na pogorszenie odporności na korozję wraz z zachodzącym umocnieniem odkształceniowym.

Potencjał korozyjny dla próbek o powierzchni polerowanej kształtował się na poziomie: dla drutu średnicy 4,33 mm - $E_{\text{kor}} = +23$ mV; 2,62 mm - $E_{\text{kor}} = -62$ mV; 1,30 mm - $E_{\text{kor}} = -117$ mV.

Wartość potencjału przebicia wyniosła odpowiednio: dla drutu średnicy 4,33 mm - $E_b = +972$ mV; 2,62 mm - $E_b = +723$ mV; 1,30 mm - $E_b = +465$ mV.

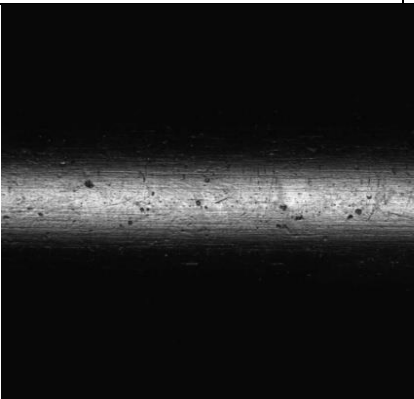
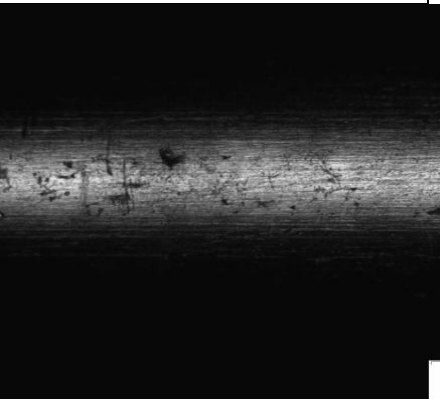
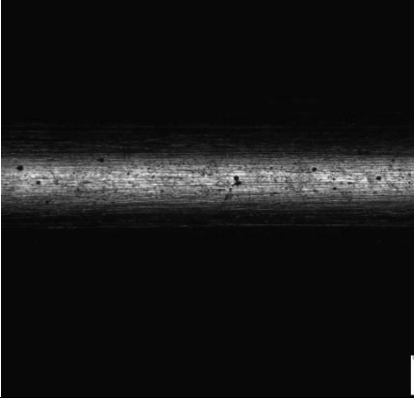
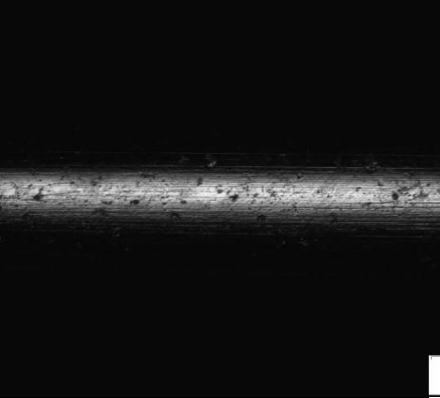
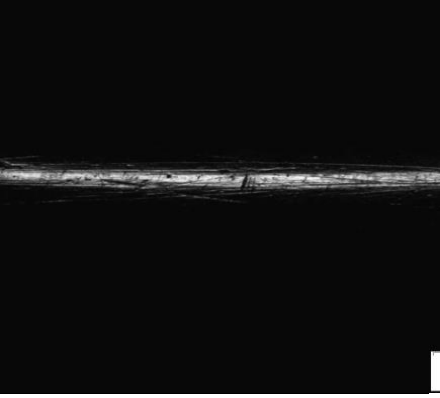
Potencjał korozyjny dla próbek o powierzchni polerowanej i pasywowanej kształtował się na poziomie: dla drutu średnicy 4,33 mm - $E_{\text{kor}} = -22$ mV; 2,62 mm - $E_{\text{kor}} = -65$ mV; 1,30 mm - $E_{\text{kor}} = -86$ mV.

Wartość potencjału przebicia wyniosła odpowiednio: dla drutu średnicy 4,33 mm - $E_b = +1387$ mV; 2,62 mm - $E_b = +1270$ mV; 1,30 mm - $E_b = +771$ mV.

Pasywacja chemiczna powierzchni próbek wpłynęła w sposób znaczący na zwiększenie wartości potencjału przebicia dla każdej z analizowanych średnic drutu. Wartości potencjału korozyjnego nie różniły się znacząco w stosunku do powierzchni polerowanej. Zmiana kierunku polaryzacji próbek nie powodowała zmniejszenia gęstości prądu anodowego. Próbkę o średnicach 1,30; 2,96; 4,33 mm poddane zabiegom polerowania oraz pasywowania poddano analizie powierzchni przy pomocy mikroskopu świetlnego. Obserwację prowadzono przy powiększeniu 50x, 100x, 200x, a następnie wykonano zdjęcia

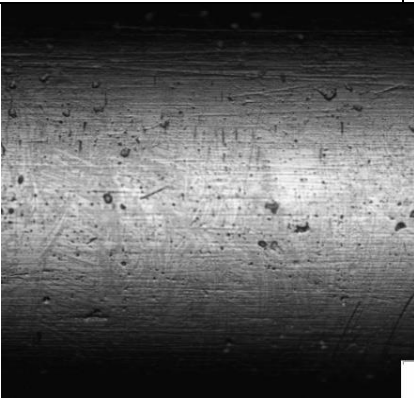
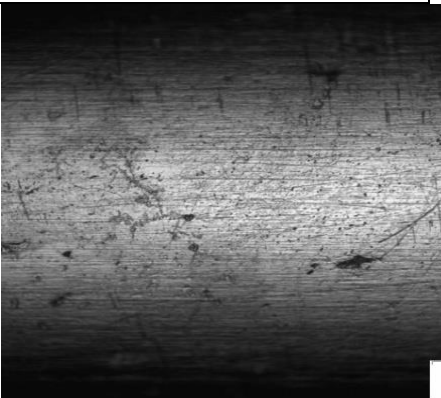
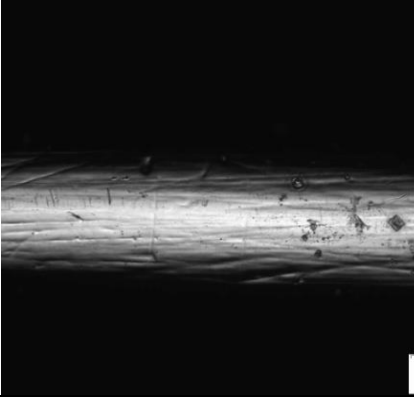
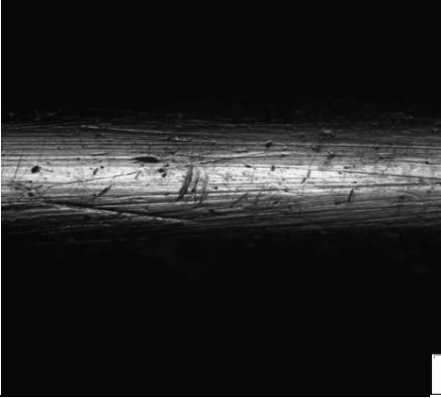
zarejestrowanych powierzchni. W tablicy 4, 5 porównano zdjęcia próbek drutów poddanych polerowaniu oraz polerowaniu i pasywowaniu po przeprowadzonych badaniach elektrochemicznych.

Tabela 4. Zdjęcia próbek po polerowaniu i pasywowaniu przy powiększeniu 50x

D [mm]	Badania potencjodynamiczne	
	Próbki polerowane	Próbki pasywowane
4,33		
2,96		
1,30		

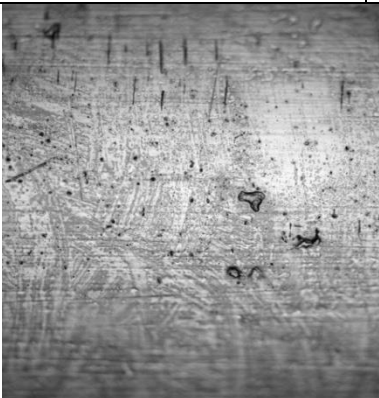
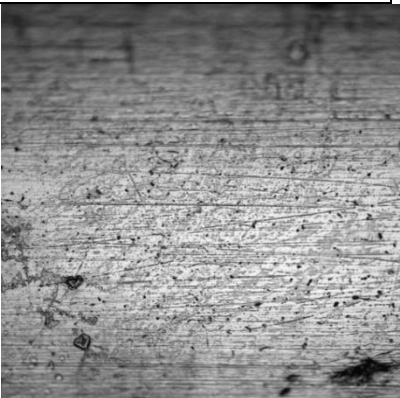
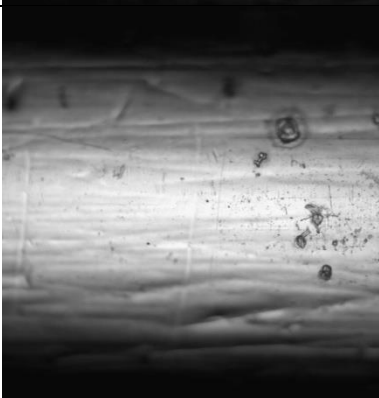
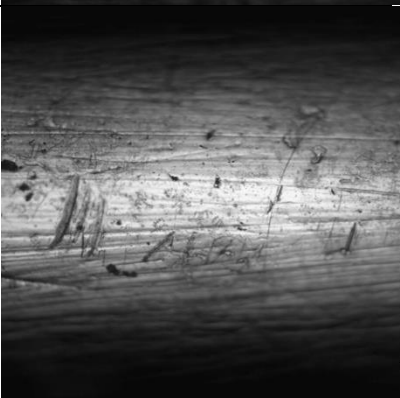
Źródło: [Opracowanie własne]

Tabela 5. Zdjęcia próbek po polerowaniu i pasywowaniu przy powiększeniu 100x

D [mm]	Badania potencjodynamiczne	
	Próbki polerowane	Próbki pasywowane
4,33		
2,96		
1,30		

Źródło: [Opracowanie własne]

Tabela 6. Zdjęcia próbek po polerowaniu i pasywowaniu przy powiększeniu 200x

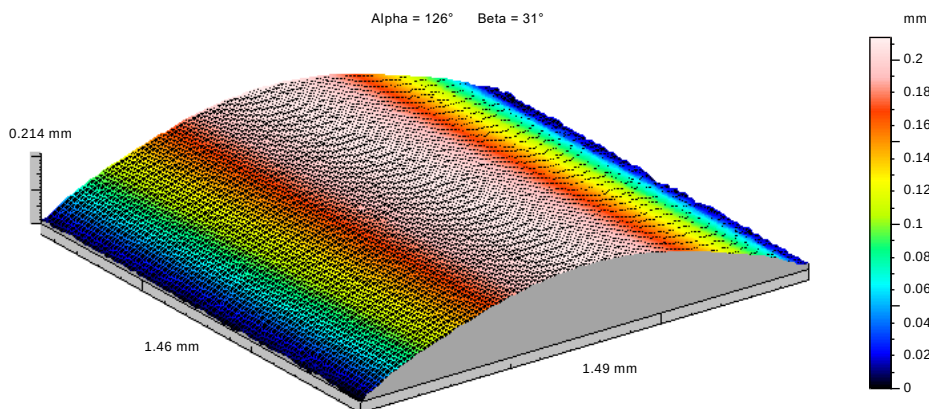
D [mm]	Badania potencjodynamiczne	
	Próbki polerowane	Próbki pasywowane
4,33		
2,96		
1,30		

Źródło: [Opracowanie własne]

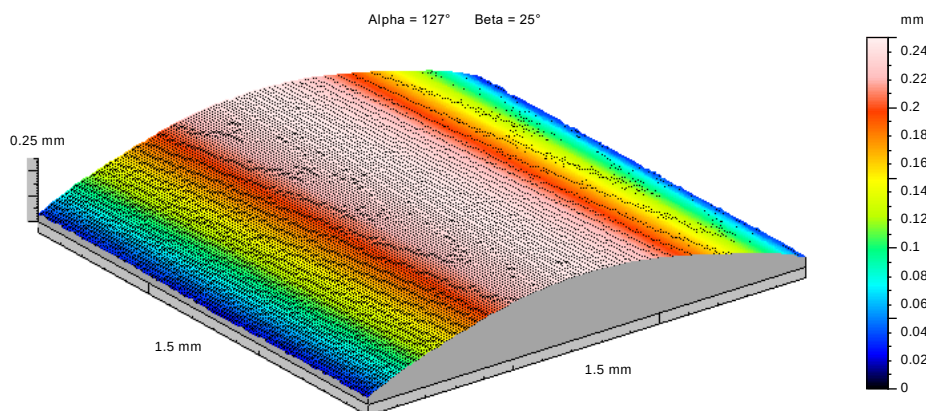
Wykonano również badania na profilometrze optycznym w celu zrealizowania pomiarów cech geometrycznych powierzchni drutu dla próbki o

średnicy 4,33 mm po zabiegu polerowania oraz polerowania i pasywowania. Próbką była uprzednio poddana badaniu potencjodynamicznemu.

Na rysunkach przedstawiono powierzchnię próbki po elektrochemicznym polerowaniu (rys. 1) oraz polerowaniu i pasywowaniu (rys. 2).

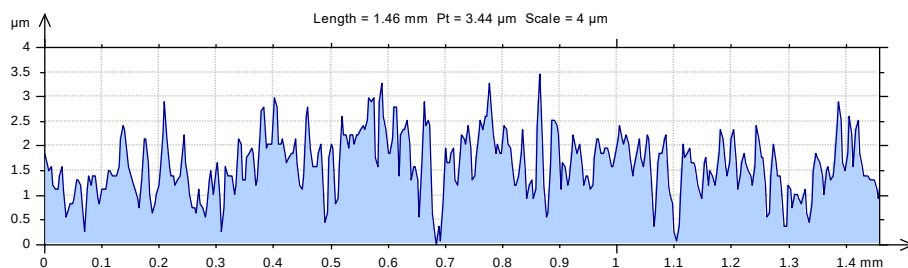


Rysunek 1. Powierzchnia drutu po polerowaniu [Opracowanie własne]

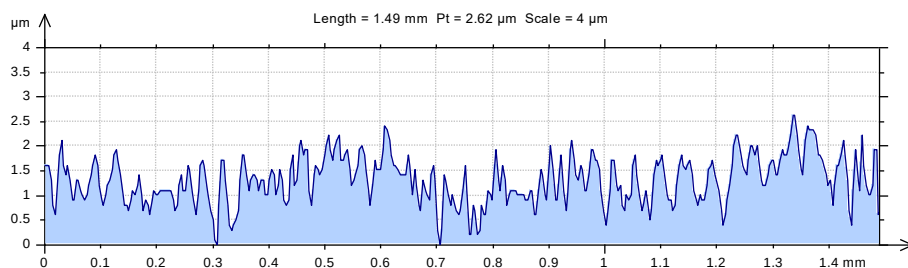


Rysunek 2. Powierzchnia drutu po polerowaniu i pasywowaniu [Opracowanie własne]

Na kolejnych rysunkach przedstawiono rozkład chropowości na wybranym przekroju drutu polerowanego (rysunek 3) oraz polerowanego i pasywowanego (rysunek 4).

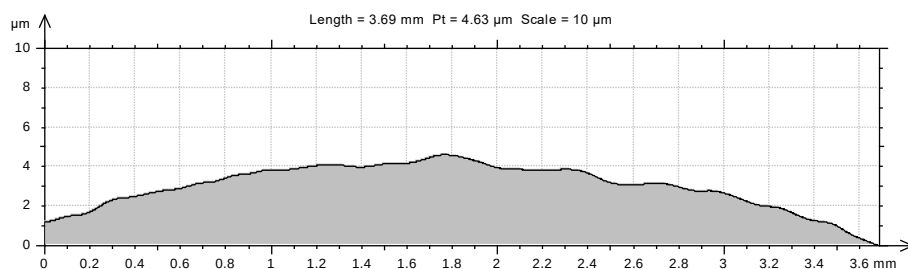


Rysunek 3. Rozkład chropowatości na wybranym przekroju drutu polerowanego
[Opracowanie własne]

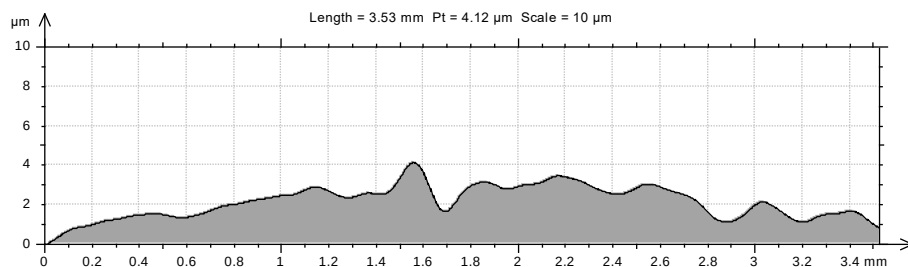


Rysunek 4. Rozkład chropowatości na wybranym przekroju drutu pasywowanego
[Opracowanie własne]

Falistość przekroju drutu polerowanego ilustruje rysunek 5, a przekroju drutu polerowanego i pasywowanego rysunek 6.



Rysunek 5. Falistość wybranego przekroju drutu polerowanego [Opracowanie własne]



Rysunek 6. Falistość wybranego przekroju drutu pasywowanego [Opracowanie własne]

Wyniki zrealizowanych pomiarów cech geometrycznych powierzchni drutów z modyfikowaną powierzchnią wskazują na zbliżone wartości chropowatości i falistości po procesach elektrochemicznego polerowania jak i chemicznej pasywacji. Zaobserwować można, że proces pasywacji spowodował nieco większą nierównomierność falistości powierzchni badanego odcinka drutu.

5. Wnioski

Stal nierdzewna X2CrNiMo17-12-2 (316L) jest szeroko stosowanym materiałem na implanty. Badania potencjodynamiczne przeprowadzone w sztucznym moczu pozwoliły określić jak zmienia się odporność na korozję elektrochemiczną drutów wykonanych ze stali nierdzewnej 316L w zależności od odkształcenia w procesie ciągnięcia. Otrzymane wyniki wskazują na pogorszenie odporności na korozję wraz z zachodzącym umocnieniem odkształceniowym.

Próbki poddane analizie przy pomocy mikroskopu świetlnego pozwoliły na określenie wad występujących na powierzchni. Poddanie próbek zabiegom szlifowania, polerowania elektrochemicznego oraz chemicznej pasywacji nie uchroniło przed wystąpieniem wad powierzchniowych. Na próbkach polerowanych pojawiły się produkty korozji wżerowej w postaci wżerów. Natomiast obecność chlorków jest spowodowana tym, że próbki nie zostały wytrawione po obróbce powierzchniowej. Ujawniono także rysy i zadrapania, które mogą być efektem przygotowania drutów do badań.

Rozwój biomateriałów pozwala prowadzić badania, projektować oraz przewidywać właściwości materiału przeznaczonego na implanty.

Literatura

1. Cowin S. C.: Mechanical modeling of stress adaptation proces in the bone, Calcif, (Tiss), 1984.
2. Friend W. Z.: Corrosiom for nickel and nickel-base alloys. John Wiley Sons, (New York), 1980.
3. Marciniak J.: Stal austenityczna – podstawowe tworzywo implantacyjne w chirurgii urazowo-ortopedycznej. „Ortopedia. Traumatologia. Rehabilitacja”, Nr 3, 2000.
4. Mazurkiewicz A.: Biomateriały laboratorium. Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy, (Bydgoszcz), 2014.

Odporność korozyjna drutów przeznaczonych na implanty urologiczne

Słowa kluczowe: biomateriały, korozja elektrochemiczna, urologia

Streszczenie: W artykule przedstawiono wpływ odkształcenia zadawanego w procesie ciągnięcia oraz sposobu przygotowania powierzchni na odporność drutów na korozję wżerową. Przeprowadzono badanie korozji elektrochemicznej drutów wykonanych ze stali X2CrNiMo17-12-2 (316L) przeznaczonych na implanty urologiczne. Aktualnie ocenia się, że około 30% zabiegów chirurgicznych to zabiegi urologiczne. Coraz rzadziej wykonywane są jako otwarte operacje, a coraz częściej jako zabiegi endoskopowe lub różnego rodzaju techniki minimalnie inwazyjne.

Corrosion resistance of wires intended for urological implants

Keywords: biomaterials, electrochemical corrosion, urology

Abstract: The article presents the influence of strain applied in the drawing process and the method of surface preparation for wire resistance for pitting corrosion. An electrochemical corrosion test was conducted on wires made of X2CrNiMo17-12-2 (316L) steel intended for urological implants. Currently, it is estimated that about 30% of surgical procedures are urological procedures. They are less and less frequently performed as open surgeries, and more often as endoscopic procedures or various types of minimally invasive techniques.

Anna Kędzia¹

Pochodne s-tetrazyny jako cenny obiekt badań o szerokim spektrum aktywności biologicznej oraz potencjalnym zastosowaniu jako HEDM

1. Wprowadzenie

Tetrazyna to sześciocząłowy pierścieniowy układ heterocykliczny, w którego skład wchodzi cztery atomy azotu o hybrydyzacji sp^2 . Wyróżnić można trzy struktury izomeryczne: 1,2,3,4-tetrazyna (v-tetrazyna), 1,2,3,5-tetrazyna (as-tetrazyna) oraz 1,2,4,5-tetrazyna (s-tetrazyna). Większość badań nad tego typu związkami dotyczy ostatniej ze struktur i jej pochodnych, między innymi ze względu na to, że są to dobrze znane materiały wysokiej gęstości energii (HEDM- high-energy density materials) [1]. Pochodne s-tetrazyny stanowią bardzo ważną klasę aromatycznych związków heterocyklicznych, a pierwsza wzmianka w literaturze na ich temat pojawiła się pod koniec dziewiętnastego wieku. Są to związki o intensywnej barwie, a ze względu na wysokie powinowactwo elektronowe bardzo łatwo można je zredukować [2].

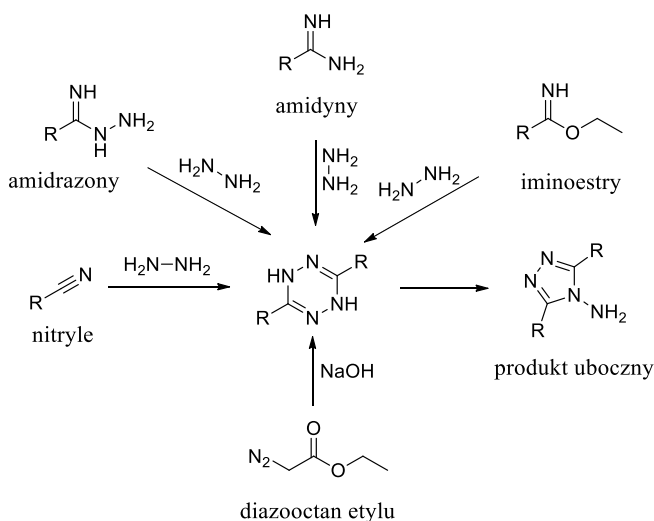
Z uwagi na duże znaczenie omawianych pochodnych w literaturze opisano wiele metod ich syntezy, które polegają na utlenianiu odpowiednich dihydropochodnych. W zależności od potrzeb stosowane są różnorodne czynniki utleniające, jak również szeroka gama związków, które można przeprowadzić we wspomniane dihydropochodne [3]. Otrzymywane w ten sposób tytułowe produkty są bardzo interesującymi materiałami o potencjalnych zastosowaniach w elektronice i optoelektronice [4÷6]. Zostało również stwierdzone, że związki tego typu wykazują potencjalną aktywność biologiczną. Niektóre pochodne posiadają szerokie spektrum właściwości przeciwwirusowych, a nawet przeciwnowotworowych, a ponadto mogą być stosowane w pestycydach i herbicydach [7].

2. Synteza s-tetrazyny i jej pochodnych

Synteza pochodnych s-tetrazyny opiera się na otrzymaniu odpowiednich dihydropochodnych oraz ich utlenianiu różnymi czynnikami, np. nadtlaniem wodoru [8], tlenkiem azotu(IV) [9], chlorkiem żelaza(III) [10], tlenkiem chromu(VI) w kwasie siarkowym(VI) [11], DDQ [12, 13] czy azotanem(III) sodu w środowisku kwasowym [14÷16], przy czym największą popularnością cieszy się ostatnia z metod. Same dihydropochodne można otrzymać na wiele sposobów, które zostały przedstawione na Schemacie 1. Jednym z nich jest

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

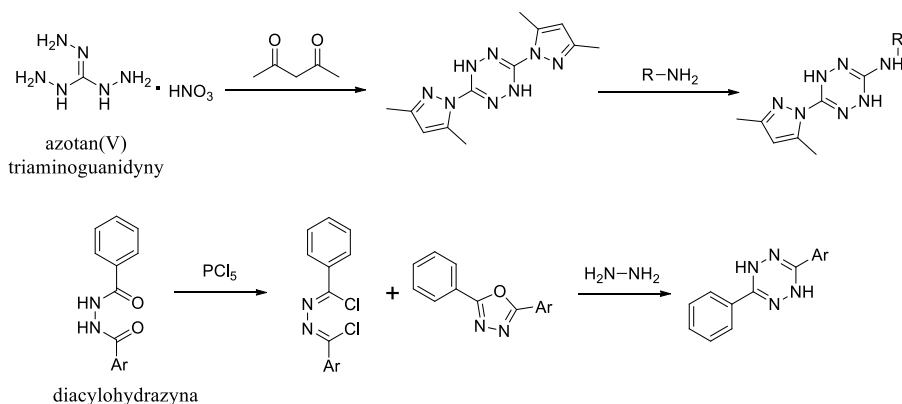
reakcja Pinnera, która polega na cyklizacji odpowiednich nitryli pod wpływem wodzianu hydrazyny w obecności siarki, która prowadzi do symetrycznie dipodstawionych produktów. Najniższe wydajności uzyskuje się w tym przypadku przy zastosowaniu alifatycznych nitryli, co ma związek z izomeryzacją tworzącego się produktu do 3,5-dialkilo-4-amino-1,2,4-triazoli [3, 17, 18]. Metodą Pinnera można również przeprowadzić reakcję z udziałem amidrazonów. Niestety w wyniku tej reakcji poza pożądanymi pochodnymi powstają również produkty uboczne w postaci *N*-aminotriazoli [19]. Ponadto wodzian hydrazyny może być stosowany w reakcjach z amidynami czy iminoestrami. W przypadku amidyn możliwe jest także otrzymanie niepodstawionej dihydro-*s*-tetrazyny, dzięki użyciu octanu formamidyny [20]. Natomiast reakcja wodzianu hydrazyny z diiminoestrami lub dinitrylami umożliwia uzyskanie struktur polimerowych, których podstawową jednostkę stanowią dihydropochodne *s*-tetrazyny [16]. Istnieje również możliwość wykorzystania diazoocetanu etylu, który pod wpływem wodorotlenku sodu przekształca się w sól sodową kwasu 1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazyno-3,6-dikarboksylowego przetwarzaną dalej do kolejnych dihydropochodnych *s*-tetrazyny [21].



Schemat 1. Synteza symetrycznie dipodstawionych pochodnych *s*-tetrazyny [Opracowanie własne na podstawie [3, 16÷21]]

W syntezie asymetrycznych dihydropochodnych *s*-tetrazyny można zastosować diacylohydrazyny lub acylohydrazony, które pod wpływem pentachloru fosforu ulegają przekształceniu do chloroazyn. W reakcji tej powstają również 1,3,4-oksadiazole, jednak w wielu przypadkach nie stanowi to problemu, ponieważ oba związki reagują następnie z wodzianem hydrazyny i w rezultacie tworzy się pożądaný produkt [22, 23]. Istnieje także możliwość otrzymania asymetrycznych pochodnych w reakcji azotanu(V)

triaminoguanidyny z acetyloacetone. Utworzona w ten sposób 3,6-bis(3,5-dimetylo-1H-pirazo-1-ylo)-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazyna jest następnie poddawana utlenianiu oraz podstawieniu jednej z grup w wyniku działania odpowiednimi alkiloaminami. W przypadku zastosowania ich nadmiaru można uzyskać również symetrycznie dipodstawione pochodne. Wymaga to jednak wydłużenia czasu reakcji [14, 24]. Obie metody zostały zilustrowane na Schemacie 2.

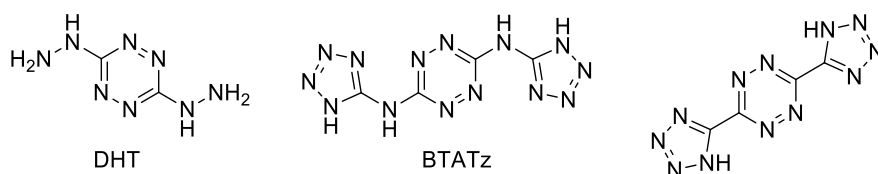


Schemat 2. Synteza asymetrycznie dipodstawionych pochodnych s-tetrazyny [Opracowanie własne na podstawie [14, 22÷24]]

3. Materiały wysokiej gęstości energii

W ostatnich latach dużym zainteresowaniem naukowców cieszą się heterocykliczne związki bogate w azot, które mogą być wykorzystywane jako materiały wysokiej gęstości energii (HEDM- high-energy density materials). 1,2,4,5-Tetrazyna charakteryzuje się maksymalną zawartością tego atomu jaka jest możliwa w sześciocząłowym układzie cyklicznym bez narażenia jego stabilności. Rozkład termiczny jej pochodnych prowadzi do otwarcia pierścienia, konsekwencją którego jest powstanie nitryli oraz cząsteczki azotu. Egzotermiczna reakcja wydzielenia tego gazowego produktu stanowi podstawę do wykorzystania tych związków w omawianej dziedzinie [25]. Są one szczególnie interesujące ze względu na ich dużą gęstość, termostabilność oraz niezwykłą odporność na wyładowania elektrostatyczne czy tarcie. Wspomniane właściwości są podstawą do wykorzystania materiałów na bazie s-tetrazyny w takich dziedzinach jak: bezpieczne materiały wybuchowe, stałe paliwa raketowe czy gazy wytłaczające (propelenty). Przykładem takich pochodnych może być 3,6-dihydrazyno-1,2,4,5-tetrazyna (DHT) czy 3,6-bis(tetrazoilo-5-amino)-1,2,4,5-tetrazyna (BTATz), których struktury zostały przedstawione na Schemacie 3. Pierwszy ze związków jest opisywany jako wysokoenergetyczne paliwo i może być wykorzystany w fajerwerkach nowej generacji o obniżonej toksyczności, natomiast drugi jest kluczowym składnikiem w propelentach

nowej generacji, gazach tłumiących ogień czy samochodowych poduszkach powietrznych [26].

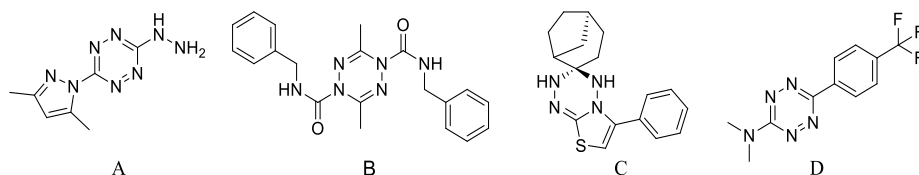


Schemat 3. Pochodne s-tetrazyny jako HEDM [Opracowanie własne na podstawie [25÷28]]

Niewątpliwą zaletą pochodnych s-tetrazyny jest to, że charakteryzują się wysokimi wartościami ciepła tworzenia oraz dobrą termostabilnością. Wspomniany już BTATz poza wymienionymi właściwościami wykazuje również dużą gęstość i umiarkowaną odporność mechaniczną, co w połączeniu z dużą szybkością spalania przy niskiej wrażliwości na zmiany ciśnienia czyni przedstawiony układ potencjalnym kandydatem do zastosowania w przemyśle paliwowym [27,28]. Tetrazoilopodstawione pochodne są wyjątkowo interesujące, ponieważ ze względu na wartość molowej entalpii reakcji rozkładu mogą przypominać silnie wybuchowe substancje. Przykładem może być ostatni ze związków przedstawionych na Schemacie 3, czyli 3,6-bis(2H-tetrazo-5-yl)-1,2,4,5-tetrazyna [25].

4. Aktywność biologiczna

Pochodne s-tetrazyny są cenne nie tylko w związku z zastosowaniem jako HEDM, ale również z uwagi na ich aktywność biologiczną. Ze względu na wysokie powinowactwo do celów biologicznych heterocykliczne związki organiczne zawierające azot są obiecującymi materiałami do projektowania nowych skutecznych leków. Cenna jest również możliwość modyfikacji chemicznych, które umożliwiają modulowanie aktywności, toksyczności, lipofilowości czy zdolności do kumulowania. W związku z tym wiele pochodnych s-tetrazyny zostało przebadanych pod kątem potencjalnych zastosowań w tej dziedzinie. Przetestowano między innymi ich działanie przeciwgruźlicze. W zespole Ishmetovej otrzymanych zostało dziesięć 3,6-dipodstawionych-1,2,4,5-tetrazyn, które wykazywały wysoką aktywność przeciwprątkową. Najlepsze wyniki uzyskano dla 3-hydrazyno-6-(3,5-dimetylopirazo-1-yl)-1,2,4,5-tetrazyny (A), której strukturę przedstawiono na Schemacie 4 [29].



Schemat 4. Pochodne s-tetrazyny wykazujące aktywność biologiczną [Opracowanie własne na podstawie [29÷32]]

Związki zawierające szkielet s-tetrazyny mogą również wykazywać działanie antynowotworowe. Na szczególną uwagę w tej dziedzinie zasługują 1,4-dihydropochodne. Jedna z takich pochodnych została przedstawiona na powyższym schemacie (B), a badania potwierdzają jej silne oddziaływanie na komórki: białaczki, raka wątroby, gruczolakoraka piersi oraz raka płuc. Ponadto niektóre heksahydropochodne okazały się mieć użyteczne właściwości przeciwbólowe i przeciwzapalne [30]. Wykazana została także aktywność antybakteryjna i przeciwgrzybiczna. W tym celu cząsteczkę oznaczoną na Schemacie 4 jako C przetestowano pod kątem działania przeciwko wybranym szczepom bakterii gram-ujemnych, a także jednego z grzybów. Związek wykazywał pożądaną aktywność i jest potencjalnym kandydatem do stosowania miejscowego w postaci proszku lub maści [31]. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi 3-amino-6-arylo-1,2,4,5-tetrazyny wykazują aktywność antymalaryczną. Potwierdziły to badania prowadzone na myszach, wobec wrażliwego na leki szczepu. Odpowiednie substancje podawane były podskórnie 72 godziny po zakażeniu. Wykazano, że czas przeżycia myszy poddanych leczeniu wydłużył się w stosunku do nieleczonych. Jeden ze związków wykazujących największą aktywność to przedstawiona na Schemacie 4 3-dimetyloamino-6-[4-(trifluorometylo)fenylo]-1,2,4,5-tetrazyna (D) [32].

Pochodne s-tetrazyny mają także bardzo duży potencjał do zastosowań w diagnostyce. Niektóre z nich zostały przebadane pod kątem możliwości wizualizacji RNA, czego przykładem mogą być tetrazynowe sondy wykazujące wysoką fluorescencję. Dzięki niezwykle selektywnej fluorogennej reaktywności ujawniającej się po przyłączeniu do odpowiednich docelowych sekwencji RNA umożliwiają obrazowanie z żywych komórek bez przemycania, wykrywanie onkogenego miRNA czy systemowe obrazowanie fluorescencyjne in vivo [33]. Pochodne s-tetrazyny są ubogimi w elektrony luminoforami, których fluorescencja jest wygaszana przez cząsteczki bogate w elektrony, dzięki czemu mogą być wykorzystywane do ich wykrywania w roztworach wodnych. Zsyntezowane układy wykazały nie tylko stabilność w roztworach wodnych, ale także elastyczność strukturalną, a także selektywność pod względem wielkości cząsteczek. W celu praktycznego zastosowania konieczna jest modyfikacja zapewniająca jeszcze wyższą fluorescencję, ale pozostałe właściwości są bardzo obiecujące [34]. Ponadto w literaturze opisano także przykłady radioznakowanych pochodnych s-tetrazyny o potencjalnym zastosowaniu w szybkim znakowaniu radioaktywnym [35].

5. Inne zastosowania

W ostatnich latach pojawiają się doniesienia na temat możliwości wykorzystania tytułowych związków również w takich dziedzinach jak ogniwa słoneczne z perowskitów czy optoelektronika. Nowe zastosowania są między

innymi konsekwencją rozwoju metod otrzymywania różnorodnych pochodnych s-tetrazyny, rosnącego zainteresowania ich właściwościami czy też pojawiania się nowych technologii lub udoskonalania już istniejących. Ciekawą cechą pierścienia s-tetrazyny jest to, że wykazuje on interesujące właściwości optoelektroniczne takie jak charakterystyczne niskoenergetyczne przejścia elektronowe $n \rightarrow \pi$, które mogą być wykorzystywane w wytwarzaniu organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED- organic light-emitting diode), organicznych tranzystorów polowych (OFET- organic field-effect transistor) czy ogniw słonecznych [36]. Jest także obiecującym blokiem konstrukcyjnym w materiałach ambipolarnych oraz w materiałach typu n ze względu na wysokie powinowactwo elektronowe i silny charakter elektronodeficytowy. Wprowadzenie elektronodonorowych grup daje możliwość zaprojektowania ambipolarnych struktur, które wykazują zdolność do odwracalnego przełączania fluorescencji poprzez zastosowanie potencjału elektrochemicznego. Pochodne s-tetrazyny mają ponadto ogromny potencjał w zastosowaniach fotowoltaicznych, a oparte na tym związku monomery mogą ulegać polimeryzacji elektrochemicznej. Ze względu na niską cenę i krótki czas prowadzenia procesu jest to bardzo użyteczna metoda otrzymywania czystych produktów [37]. Innym ciekawym zastosowaniem pochodnych s-tetrazyny są perowskitowe ogniwa słoneczne. Dziedzina ta cieszy się sporym zainteresowaniem, głównie z uwagi na szybki i ciągły wzrost wydajności ogniw. Problemem jest jednak ich wrażliwość na promieniowanie UV. W związku z tym opracowano układ mający stanowić ochronę przed tym promieniowaniem. Idea opiera się na połączeniu dwóch fragmentów: pierwszy jest odpowiedzialny za absorpcję i całkowite przeniesienie energii do drugiego fragmentu, którego zadaniem jest emisja światła zgodnie z mechanizmem fluorescencji. Absorpcja i ponowna emisja energii w zakresie widzialnym powinna pomóc w stabilizacji perowskitowych ogniw słonecznych oraz uchronić je przed pogorszeniem właściwości wywołanym przez promieniowanie UV. Jako układ umożliwiający fluorescencję znakomicie sprawdza się właśnie s-tetrazyna, której zdolność do fotoluminescencji jest głównie wynikiem przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ [38].

6. Podsumowanie

Z uwagi na wiele interesujących właściwości i różnorodność potencjalnych zastosowań omawiane układy stanowią bardzo cenny obiekt badań naukowych. W związku z tym trwają poszukiwania nowych metod ich syntezy, a także udoskonalanie już istniejących. Dodatkowo istnieje wiele metod modyfikacji otrzymanych już układów, dzięki czemu możliwe jest manipulowanie ich właściwościami i dostosowanie ich do wymagań konkretnej dziedziny. Postępy w tych obszarach znajdują swoje odzwierciedlenie w rosnących możliwościach wykorzystania tytułowych układów.

Za sprawą tak dużej zawartości atomów azotu w stabilnym sześcioczołowym pierścieniu, związki te wzbudziły zainteresowanie naukowców poszukujących materiałów wysokiej gęstości energii (HEDM).

W konsekwencji zsyntezowano wiele użytecznych dla tej dziedziny pochodnych s-tetrazyny, zawierających bogate w azot ugrupowania przyłączone do pierścienia. Obecność azotu w pierścieniu jest również związana z wysokim powinowactwem do celów biologicznych, co sprawia, że tytułowe pochodne są obiecującymi kandydatami do zastosowań w medycynie. Z badań wynika, że niektóre z nich wykazują aktywność biologiczną, np. działanie przeciwgruźlicze, antynowotworowe, przeciwzapalne czy antybakteryjne. W ostatnich latach testowano również możliwości ich zastosowania w diagnostyce, np. w wizualizacji RNA. Ponadto, za sprawą swoich właściwości pochodne s-tetrazyny są potencjalnymi kandydatami do zastosowań w optoelektronice czy w perowskitowych ogniwach słonecznych, co jest dowodem na niegasnące zainteresowanie naukowców tymi niezwykłymi układami.

Literatura

1. Wang T., Zheng C., Yang J., Zhang X., Gong X., Xia M.: Theoretical studies on a new high energy density compound 6-amino-7-nitropyrazino[2,3-e][1,2,3,4]tetrazine-1,3,5-trioxide, *Journal of Molecular Modeling*, 2014.
2. Clavier G., Audebert P.: s-Tetrazines as Building Blocks for New Functional Molecules and Molecular Materials, *Chemical Reviews*, 2010.
3. Tolschina S. G., Rusinov G. L., Charushin V., N.: 1,2,4,5-Tetrazines and azolo[1,2,4,5]tetrazines: synthesis and reactions with nucleophiles, *Chemistry of Heterocycling Compounds*, 2013.
4. Audebert P., Sadki S., Miomandre F., Clavier G., Vernieres M. C., Saoud M., Hapiot P.: Synthesis of new substituted tetrazines: electrochemical and spectroscopic properties, *New Journal of Chemistry*, 2004.
5. Janowska I., Miomandre F., Clavier G., Audebert P., Zakrzewski J., Thi K., H., Ledoux-Rak I.: Donor-Acceptor-Donor Tetrazines Containing a Ferrocene Unit: Synthesis, Electrochemical and Spectroscopic Properties, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006.
6. Sołoducho J., Doskocz J., Cabaj J., Roszak S.: Practical synthesis of bis-substituted tetrazines with two pendant 2-pyrrolyl or 2-thienyl groups, precursors of new conjugated polymers, *Tetrahedron*, 2012.
7. Rao G., Hu W.: Synthesis and crystal structure of 1-acetyl-3,6-diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazine, *Journal of Chemical Crystallography*, 2004.
8. Habibagahi F., Crutchley R., J.: Mixed-valence properties of a dinuclear ruthenium complex bridged by bis(phenylcyanamido)tetrazine, *Canadian Journal of Chemistry*, 2014.
9. Coburn, M. D., Buntain G. A., Harris B., W., Hiskey M. A., Lee K. Y., Ott D. G.: An Improved Synthesis of 3,6-Diamino-1,2,4,5-tetrazine. II. From Triaminoguanidine and 2,4-Pentanedione, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1991).
10. Johnson J. L., Whitney B., Werbel L. M.: Synthesis of 6-(Arylthio)- and 6-[(Arylmethyl)thio]-1,2,4,5-tetrazin-3-amines and N-Phenyl- and N-(phenylmethyl)-1,2,4,5-tetrazine-3,6-diamines (1) as Potential Antimalarial Agents, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1980.
11. Sauer J., Pabst G. R., Holland U., Kim H. S., Loebbecke S.: 3,6-Bis(2H-tetrazol-5-yl)-1,2,4,5-tetrazine: A Versatile Bifunctional Building Block for the Synthesis of Linear Oligoheterocycles, *European Journal of Organic Chemistry*, 2001.

12. Herth M. M., Andersen V. L., Lehel S., Madsen J., Knudsen G. M., Kristensen J. L.: Development of a ^{11}C -labeled tetrazine for rapid tetrazine–trans-cyclooctene ligation, *Chemical Communications*, 2013.
13. Blackman M. L., Royen M., Fox J. M.: Tetrazine Ligation: Fast Bioconjugation Based on Inverse-Electron-Demand Diels-Alder Reactivity, *Journal of the American Chemical Society*, 2008.
14. Xu F., Yang Z., Jiang J. Ke Z.: Syntheses and Crystal Structures of Two Unsymmetrical 1,2,4,5-tetrazine Derivatives, *Journal of Chemical Crystallography*, 2004.
15. Rao G. W., Hu W. X.: Synthesis, structure analysis, and antitumor activity of 3,6-disubstituted-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazine derivatives, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2006.
16. Sagot E., Le Roux A., Soulivet C., Pasquinet E., Poullain D., Girard E., Palmas P.: Synthesis of linear and hyperbranched tetrazine-based polyheteroarylene assemblies with high nitrogen content, *Tetrahedron*, 2007.
17. Rao G. W., Guo Y. M., Li X. M.: Synthesis and structure analysis of 1-(3-methoxybenzoyl)-3,6-diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazine, *Journal of Chemical Research*, 2012.
18. Quinton C., Alain-Rizzo V., Dumas-Verdes C., Clavier G., Vignau L., Audebert P.: Triphenylamine/tetrazine based *p*-conjugated systems as molecular donors for organic solar cells, *New Journal of Chemistry*, 2015.
19. Fomenko V. I., Shvaika O. P.: Recyclization Reactions of Heterocycles. XVII. Hydration of 1,3,4-Oxadiazolium Salts, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1976.
20. Sauer J., Heldmann D. K., Hetzenegger J., Krauthan J., Sichert H., Schuster J.: 1,2,4,5-Tetrazine: Synthesis and Reactivity in [4+2] Cycloadditions, *European Journal of Organic Chemistry*, 1998.
21. Zhang S. J., Ma Y. C., Zhou W., Rao G. W., Chen L. L., Hu W. X.: Synthesis of esters and amides of 1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazine-3,6-dicarboxylic acid, *Journal of Chemical Research*, 2009.
22. Hartmann K. P., Heuschmann M., Steric Effects on the Regioselectivity in Two-Step Diels–Alder Reactions of 1,2,4,5-Tetrazines with 2-Cyclopropylidene-4,5-dihydro-1,3-dimethyl-imidazolidine, *Tetrahedron*, 56 (2000), s. 4213–4218.
23. Tsefrikas V. M., Arns S., Merner P. M., Warford C., Merner B. L., Scott L. T., Bodwell G. J.: Benzo[a]acecorannulene: Surprising Formation of a New Bowl-Shaped Aromatic Hydrocarbon from an Attempted Synthesis of 1,2-Diazadibenzo[d,m]corannulene, *Organic Letters*, 2006.
24. Rudakov G. F., Ustinova T. V., Kozlov I. B., Zhilin V. F.: Synthesis And Properties Of Alkylnitramino-1,2,4,5-Tetrazines, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2014.
25. Saracoglu N.: Recent advances and applications in 1,2,4,5-tetrazine chemistry, *Tetrahedron*, 2007.
26. Sinditskii V., Egorshv V. Y., Rudakov G. F., Filatov S. A., Burzhava A. V.: High-Nitrogen Energetic Materials of 1,2,4,5-Tetrazine Family: Thermal and Combustion Behaviors, *Chemical Rocket Propulsion*, 2017.
27. Roknabadi A. G., Keshavarz M. H., Esmailpour, Zamani M.: Structural, thermochemical and detonation performance of derivatives of 1,2,4,5-tetrazine and 1,4 N-oxide 1,2,4,5-tetrazine as new high-performance and nitrogen-rich energetic material, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2017.

28. Wei T., Wu J., Zhu W., Zhang C., Xiao H.: Characterization of nitrogen-bridged 1,2,4,5-tetrazine-, furazan-, and 1H-tetrazole-based polyheterocyclic compounds: heats of formation, thermal stability, and detonation properties, *Journal of Molecular Modeling*, 2012.
29. Ishmetova R. I., Ignatenko N. K., Ganebnykh I. N., Tolschina S. G., Korotina A. V., Kravchenko M. A., Skorniyakov S. N., Rusinov G. L.: Synthesis and tuberculostatic activity of amine-substituted 1,2,4,5-tetrazines and pyridazines, *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2014.
30. Hu W. X., Rao G. W., Sun Y. Q.: Synthesis and antitumor activity of s-tetrazine derivatives, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2004.
31. Mohan J.: Facile Synthesis And Antimicrobial Activity of Spirobicyclo[3.2.1]octane-2',3-(4H)-[2H]-thiazolo[3,2-B]-s-tetrazines, *Organic Preparations and Procedures International: The New Journal for Organic Synthesis*, 1992.
32. Werbel L. M., McNamara D. J., Colbry N. L., Johnson J. L., Degan M. J., Whitney B.: Synthesis and Antimalarial Effects of N,N-Dialkyl-6-(substituted phenyl)-1,2,4,5-tetrazin-3-amines, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1979.
33. Wu H., Alexander S. C., Jin S., Devaraj N. K.: A Bioorthogonal Near-Infrared Fluorogenic Probe for mRNA Detection, *Journal of the American Chemical Society*, 2016.
34. Rouschmeyer P., Guillou N., Serre C., Clavier G., Martineau C., Audebert P., Elkaim E., Allain C., Devic T.: A Flexible Fluorescent Zr Carboxylate Metal–Organic Framework for the Detection of Electron-Rich Molecules in Solution, *Inorganic Chemistry*, 2017.
35. Wang M., Svatunek D., Rohlfing K., Liu Y., Wang H., Giglio B., Yuan H., Wu Z., Li Z., Fox J.: Conformationally Strained trans-Cyclooctene (sTCO) Enables the Rapid Construction of 18F-PET Probes via Tetrazine Ligation, *Theranostics*, 2016.
36. Moral M., Garzon A., Olivier Y., Muccioli L., Sancho-Garcia J. C., Granadino-Roldan J. M., Fernandez-Gomez M.: Bis(arylene-ethynylene)-s-tetrazines: A Promising Family of n-Type Organic Semiconductors?, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015.
37. Pluczyk S., Zassowski P., Quinton C., Audebert P., Alain-Rizzo V., Łapkowski M.: Unusual Electrochemical Properties of the Electropolymerized Thin Layer Based on a s-Tetrazine-Triphenylamine Monomer, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016.
38. Gheno A., Trigaut T., Boucle J., Audebert P., Ratie B., Vedraine S.: Stability assessments on luminescent down-shifting molecules for UV-protection of perovskite solar cells, *Optical Materials*, 2018.

Pochodne s-tetrazyny jako cenny obiekt badań o szerokim spektrum aktywności biologicznej oraz potencjalnym zastosowaniu jako HEDM

Słowa kluczowe: s-tetrazyna, HEDM, związki heterocykliczne

Streszczenie: Pochodne 1,2,4,5-tetrazyny (s-tetrazyny) to heterocykliczne związki aromatyczne, które znajdują wiele interesujących zastosowań. W związku z tym w literaturze można znaleźć dużą ilość sposobów otrzymywania tytułowych związków, które opierają się na utlenianiu odpowiednich dihydropochodnych za pomocą szerokiej gamy czynników utleniających. Omawiane układy posiadają właściwości przeciwwirusowe czy przeciwnowotworowe, a także należą do grupy związków, które stanowią potencjalne materiały wysokiej gęstości energii (HEDM). Ponadto są obiecującymi kandydatami do zastosowania w optoelektronice czy perowskitowych ogniwach słonecznych.

The s-tetrazine derivatives as a valuable object of research with a wide spectrum of biological activity and potential application as HEDM

Keywords: s-tetrazine, HEMD, heterocyclic compounds

Abstract: The 1,2,4,5-tetrazine (s-tetrazine) derivatives are heterocyclic aromatic compounds possessing many interesting applications. Accordingly, many methods can be found in the literature for preparation of the title compounds based mainly on the oxidation of the corresponding dihydro derivatives with a range of oxidizing agents. The studied arrangements exhibit antiviral or anticancer properties and belong to the group of compounds that are potential high-energy density materials (HEDMs). In addition, they are promising candidates for use in optoelectronics or perovskite solar cells.

Natalia Konieczna¹

Spawalność stopu Inconel 617

1. Wprowadzenie

Celem przemysłu energetycznego na najbliższe lata jest budowa kotłów na parametry supernadkrytyczne (ok. 650°C/30MPa). Jest to bezpośrednia odpowiedź na restrykcyjną politykę Unii Europejskiej w zakresie wzrostu wymagań dotyczących zmniejszenia zanieczyszczeń do atmosfery, a w szczególności dążenie do zminimalizowania emisji CO₂. Kolejną przyczyną budowy kotłów na tak wysokie parametry pary jest narastający problem wyczerpywania się surowców naturalnych, w tym węgla. Zatem coraz większe ceny węgla, wymuszają rozwój przemysłu energetycznego w zakresie wyższej sprawności, dłuższej eksploatacji, a także wprowadzenia nowej technologii [1-3].

Potrzeba rozwoju technologii energetycznych powoduje rozwój materiałowy. Zaawansowane materiały, do których należą stopy niklu są żarowytrzymałe i żaroodporne. Ze względu na ich wysokie właściwości takie jak wytrzymałość na pełzanie, stabilność strukturalna, odporność korozyjna w wysokiej temperaturze, są kandydatami na najbardziej obciążone elementy kotła energetycznego [4].

Jednym ze stopów niklu, który może być zastosowany na węzownice i komory przegrzewacza pary, a także ściany szczelne jest stop Inconel 617 z rodziny Ni-Cr-Mo-Co. Dodatek molibdenu i kobaltu decyduje o umocnieniu roztworowym stopu, natomiast chrom i aluminium wpływają na jego wysoką odporność korozyjną i na utlenianie. Nikiel razem z chromem wpływa na jego stabilność metalurgiczną. Pomimo korzyści z jego zastosowania w energetyce, stop Inconel 617 należy do stopów trudnospawalnych ze względu na pojawiające się pęknięcia gorące w spoinie (krystalizacyjne) jak i w strefie wpływu ciepła (likwacyjne) [5,6].

Przyczyny powstania pęknięć gorących można podzielić na czynniki konstrukcyjne, technologiczne i metalurgiczne. Czynniki konstrukcyjne związane są ze sztywnością i ukosowaniem złącza, a także przenoszonym obciążeniem przez konstrukcje spawaną. Czynniki technologiczne są związane głównie z parametrami spawania, prędkością oraz energią liniową wprowadzoną do materiału. Czynniki metalurgiczne związane są przede wszystkim ze składem chemicznym materiału [7]. Dotychczasowe rozważania dotyczące pęknięcia gorącego materiału głównie skupiały się na zanieczyszczeniach materiału pochodzącymi z procesu wytwarzania. W związku z rozwojem metalurgii, dużą

¹ Natalia.Konieczna@polsl.pl, Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Politechnika Śląska, <https://inom.polsl.pl/index.php>

czystością nowo powstałych materiałów, teorie te nie mają praktycznego zastosowania. W obecnym czasie trwają badania nad poznaniem mechanizmu pęknięcia gorącego w stopach niklu. Zjawisko to występuje w zakresie kruchości wysokotemperaturowej (ZKW) podczas krystalizacji spoiny. Jedną z przyczyn występowania pęknięcia gorącego jest odkształcenie towarzyszące krzepnięciu metalu, które tworzy się w ZKW [8].

Celem artykułu jest ocena spawalności stopu Inconel 617 wraz z wyszczególnieniem problemów podczas operacji łączenia.

2. Materiał i metodyka badań

Materiałem do badań były blachy o grubości 1, 3 i 5 mm ze stopu niklu Inconel 617, które zostały poddane badaniom skłonności do pęknięcia gorącego w technologicznej próbie spawania podczas zmiennej sztywności. Skład stopu Inconel 617 został podany w tabl. 1. Z zestawienia składu chemicznego wynika, że zawartość poszczególnych pierwiastków w badanym stopie jest zgodna z danymi zawartymi w normie ASME (tabl. 1). Płyty próbne zostały wykonane zgodnie z rys. 1. Podczas próby wykonano napawanie (rys. 1a) oraz przetapianie (rys. 1b) płyt próbnych metodą TIG. Skład chemiczny materiału dodatkowego do spawania przedstawiono w tabl. 2. Charakterystyczne dla tej próby są nacięcia wzdłuż płyty, które symulują zmienne odkształcenia. Do oceny skłonności do pęknięcia gorącego stopu Inconel 617 przyjęto wskaźnik A, który jest definiowany jako stosunek długości pęknięcia do długości próbki i wyrażony w procentach. Parametry spawania zostały przedstawione w tabl. 3 i zostały dobrane tak, aby uzyskać pełny przetop.

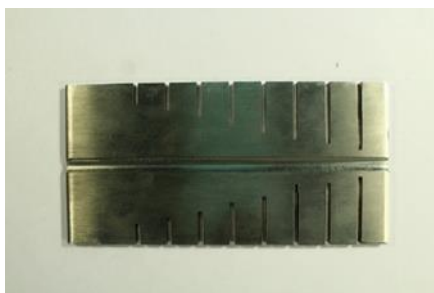
Z tak wykonanych złączy spawanych zostały następnie wycięte próbki do badań i przygotowane jako zglądy metalograficzne. Zglądy te były szlifowane i polerowane, a także trawione elektrochemicznie w odczynniku Lucasa przez 15s przy napięciu 6V. Tak przygotowane zglądy metalograficzne zostały kolejno poddane badaniom metalograficznym na mikroskopie stereoskopowym Olympus SZX 9 (SM), świetlnym Olympus GX-71 (LM) oraz skaningowym JEOL JCM-6000 Neoscope II (SEM). W badaniach analizie poddano obszar pęknięcia pochodzący z procesu spawania.

Tabela 1. Skład chemiczny stopu Inconel 617, % wag.

Skład chemiczny stopu Inconel 617 wg ASME SB-168:2013												
Ni	Cr	Co	Mo	Al	Fe	Mn	Si	Ti	Cu	S	B	C
<44,5	20÷ 24	10÷ 15	8÷ 10	0,8 ÷1,5	< 3	< 1	< 1	< 0,6	< 0,5	< 0,015	< 0,006	0,05÷ 0,15
Skład chemiczny stopu Inconel 617 wg atestu producenta												
Ni	Cr	Co	Mo	Al	Fe	Mn	Si	Ti	Cu	S	B	C
21,72	11,66	8,74	1,01	1,40	0,07	0,16	0,41	0,18	0,002	0,003	0,001	0,58

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [3]]

a)



b)



Rysunek 1. Płyty próbne ze stopu Inconel 617 do spawania w warunkach zmiennej sztywności:

a) z materiałem dodatkowym; b) bez materiału dodatkowego [Opracowanie własne]

Tabela 2. Skład chemiczny drutu spawalniczego do napawania stopu Inconel 617, % wag.

Drut spawalniczy ERNiCrCoMo-1 wg ANSI/AWS A5.14M-2010												
C	Si	Mn	P	S	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mo	Ni	Ti
0.084	0.03	0.05	0.004	0.001	1.16	11.60	22.50	0.02	1.00	9.10	54.00	0.34

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [3]]

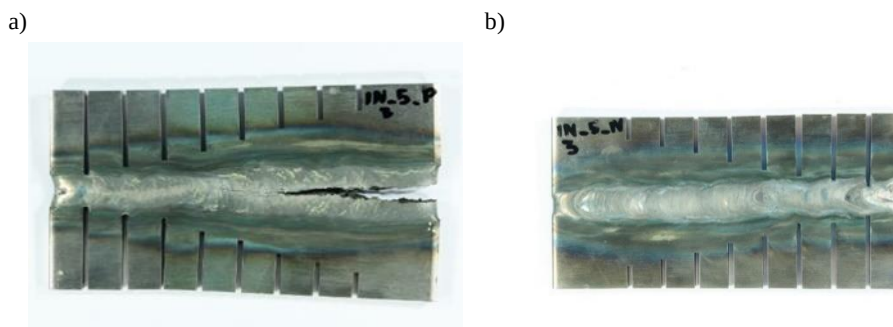
Tabela 3. Parametry spawania stopu Inconel 617

Przetapianie				
Grubość płyty, mm	Natężenie prądu, A	Napięcie prądu, V	Prędkość spawania, mm/s	Energia liniowa spawania, kJ/mm
1	20	25	0,94	0,32
3	90		2,27	0,60
5	190		1,0	2,85
Napawanie				
Grubość płyty, mm	Natężenie prądu, A	Napięcie prądu, V	Prędkość spawania, mm/s	Energia liniowa spawania, kJ/mm
3	90	25	0,83	1,62
5	180		0,96	2,82

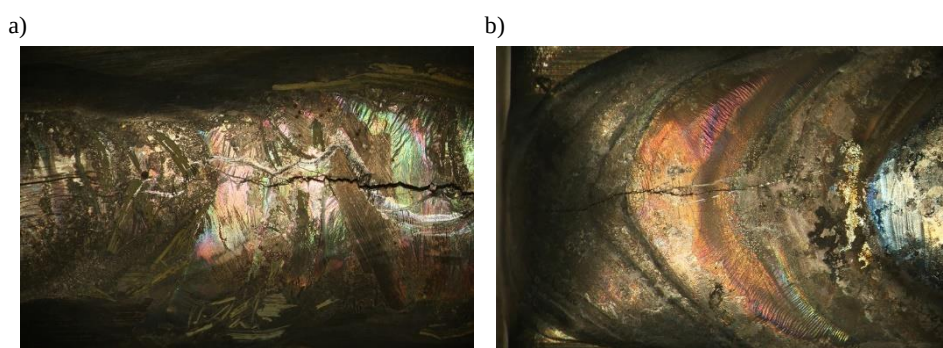
Źródło: [Opracowanie własne]

3. Wyniki badań

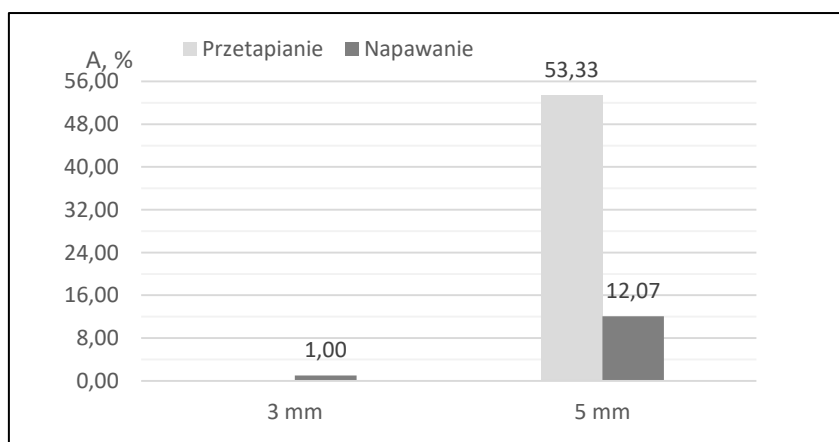
Na podstawie przeprowadzonych badań wizualnych stwierdzono, że przetapiana płyta o grubości 1mm i 3mm została wykonana poprawnie. Potwierdza to brak ujawnionych pęknięć w próbce. Największe pęknięcie zostało ujawniono w płycie o grubości 5mm wykonanej metodą przetapiania (rys. 2a). Pęknięcie wynosi 80mm, a wskaźnik skłonności do pęknięć gorących A dla tej płyty stanowi 53 % (rys. 4). Zaobserwowano, że propagacja pęknięcia rozchodzi się wzdłuż osi spoiny i poprzez zainicjowane rozgałęzienie przechodzi przez materiał w postaci niewielkiego pęknięcia, które jest trudne do weryfikacji (rys. 3a). Płyta napawana o grubości 5mm posiada również pęknięcia, jednakże są one mniejsze (rys. 2b, rys. 3b). Najdłuższe pęknięcie zostało ujawnione od początku spawania (rys. 3b).



Rysunek 2. Makrostruktura płyty próbnej o grubości 5 mm, SM: a) po przetapianiu; b) po napawaniu [Opracowanie własne]



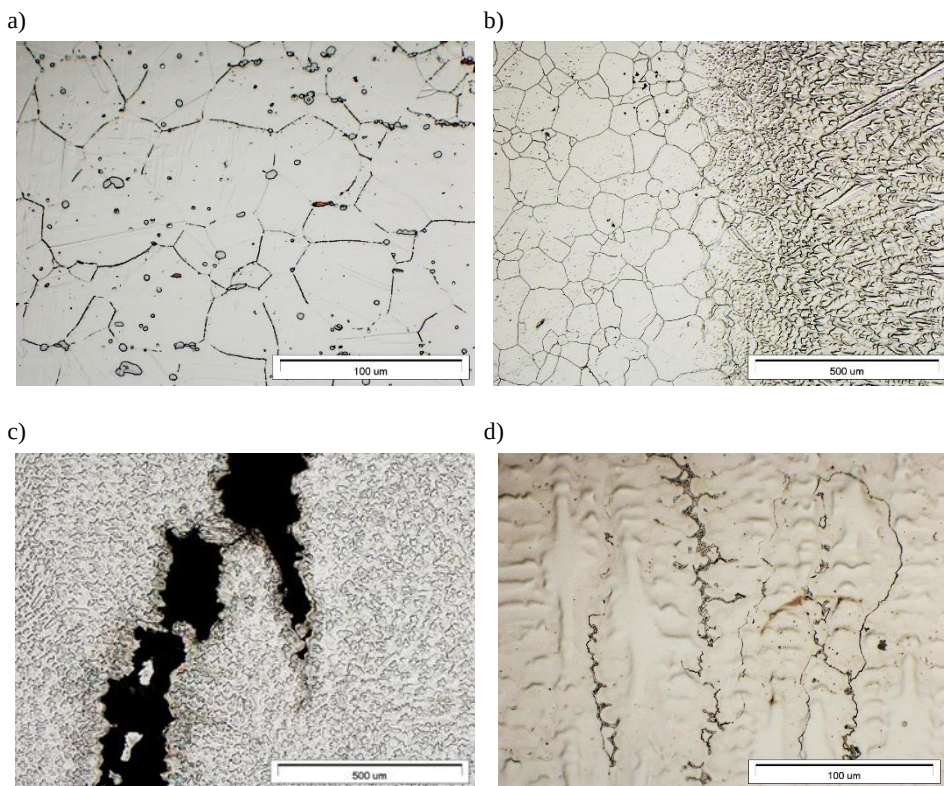
Rysunek 3. Makrostruktura złączy spawanych od strony lica, SM: a) płyta przetapiana 5 mm; b) płyta napawana 5 mm [Opracowanie własne]



Rysunek 4. Wyniki badania skłonności do pęknięcia gorącego [Opracowanie własne]

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że przetapianie w warunkach zmiennej sztywności złącza blachy stopu Inconel 617 o grubości 5 mm wywołuje wzrost skłonności do pęknięcia stopu o ok. 70 % w porównaniu do metody napawania. Analiza uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, że dla blachy

o grubości 3mm przetapianie nie wywołuje skłonności do pękania gorącego. Za pomocą napawania stopu Inconel 617 wskaźnik skłonności do pękania gorącego wynosił 1 %. Na podstawie analizy literaturowej [7,8] stwierdzono, że proces napawania powoduje wzrost skłonności do tworzenia się pęknięć gorących. Jest to związane z wprowadzeniem materiału dodatkowego, co prowadzi do zwiększenia naprężeń w materiale, ale przede wszystkim odkształceń. Związane jest to z nierównomiernym rozkładem temperatury i wprowadzonym ciepłem do materiału.

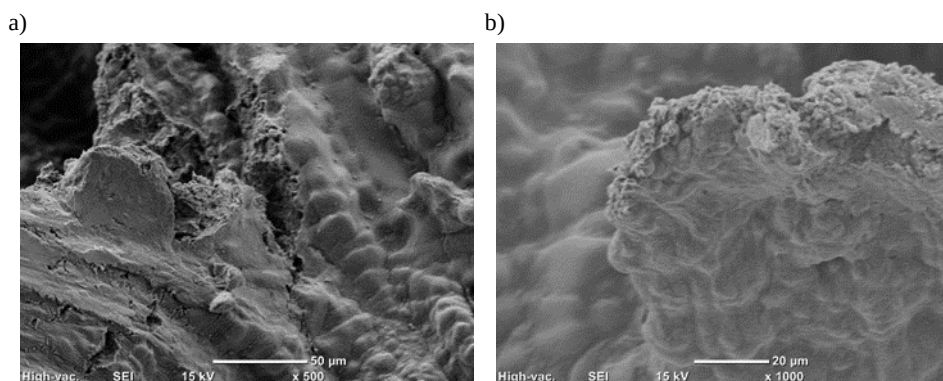


Rysunek 5. Mikrostruktura złącza spawanego, LM: a) materiał rodzimy stopu Inconel 617; b) strefa wpływu ciepła; c) obszar pęknięcia w spoinie; d) zakrzepła warstwa eutektyczna w obszarze pęknięcia [Opracowanie własne]

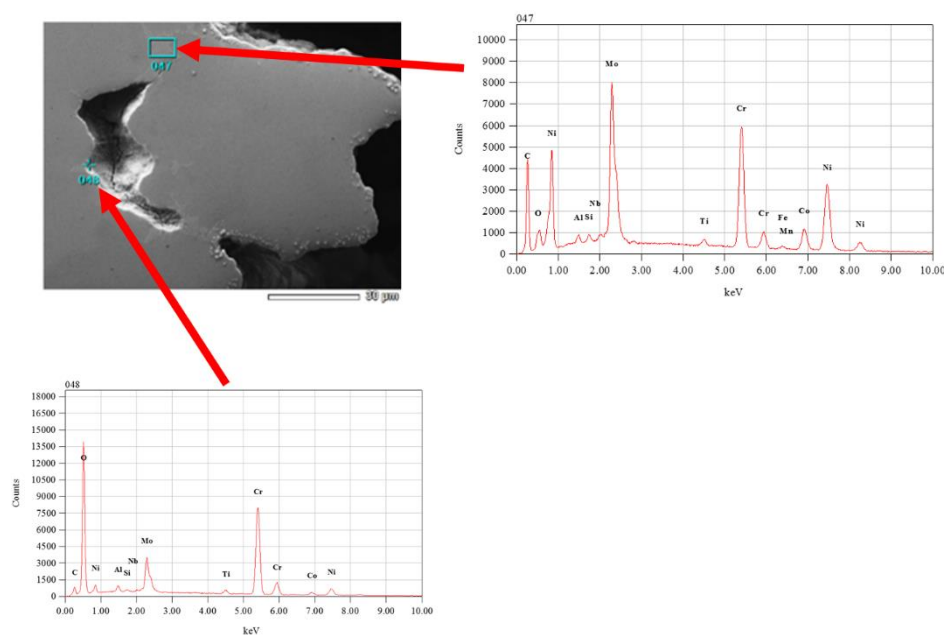
Na podstawie wykonanych badań metalograficznych stwierdzono, że materiał rodzimy charakteryzuje się poligonalnymi ziarnami osnowy γ z ujawnionymi bliźniakami oraz wydzielieniami zarówno po granicach ziarn jak i wewnątrz nich (rys. 5a). Strefa wpływu ciepła charakteryzuje się typową strukturą dla oddziaływania cyklu cieplnego podczas spawania. Obserwowano w tym obszarze rozrost ziarn osnowy stopu, a krystality narastają na nadtopionych ziarnach (rys. 5b). Obszar pęknięcia charakteryzuje się mostkami, które są typowe dla występowania pęknięć gorących (rys. 5c). W tym obszarze została również ujawniona eutektyka pochodząca z zakresu kruchości

wysokotemperaturowej (rys. 5d). Warstwa ta jest złożona z niklu, chromu oraz molibdenu. Z zakrzepłej eutektyki rozchodzi się pęknięcie (rys. 5d)

Na podstawie wykonanych badań fraktograficznych stwierdzono obecność pęknięcia gorącego stopu niklu Inconel 617. Potwierdzają to nadtopione krystality spoiny (rys. 6a, rys. 6b). Zaobserwowano także zerwanie mostków pomiędzy krystalitami (rys. 6a). Mostki te powstają z materiału, który nie uległ nadtopieniu oraz ze skrzystalizowanej cieczy międzykrystalicznej.



Rysunek 6. Powierzchnia przełomu pęknięcia, SEM: a) zerwanie mostków pomiędzy dendrytami; b) odkształcone dendryty spoiny [Opracowanie własne]



Rysunek 7. Wyniki mikroanalizy składu chemicznego EDS, SEM [Opracowanie własne]

Wykonana mikroanaliza składu chemicznego EDS potwierdziła, że osnowa stopu Inconel 617 składa się z niklu, chromu, molibdenu oraz kobaltu (tabl. 4, rys. 7). Analizie poddano również powierzchnie pęknięcia, która wykazała dużą zawartość chromu i tlenu, co wskazują na obecność tlenku chromu. Tlenek chromu jest charakterystyczny dla obecności pęknięcia gorącego.

Tabela 4. Wyniki mikroanalizy składu chemicznego EDS z obszaru pęknięcia gorącego

Atom %	Al	Si	Cl	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Nb	Mo
047	1,35	0,98	-	1,13	29,80	0,41	0,89	9,77	36,22	0,60	18,85
048	3,12	0,61	0,15	1,91	66,31	-	-	4,11	11,34	0,47	11,98

Źródło: [Opracowanie własne]

4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że stop niklu Inconel 617 w warunkach zmiennej sztywności wykazuje mniejszą skłonność do pęknięcia gorącego podczas napawania metodą TIG dla płyty o grubości 5 mm. Z kolei dla płyty o grubości 3 mm pęknięcia ujawniły się podczas procesu napawania. Stwierdzono, że najdłuższe pęknięcia występowały na początku procesu spawania i związane są z nierównomiernym rozkładem ciepła. Wpływa to na występowanie odkształceń, które bezpośrednio przyczyniają się do występowania pęknięć. Wykonane złącza spawane o grubości 1mm i 3mm spełniły wymagania normy PN-EN ISO 5817:2014-05 i w związku z tym sklasyfikowano je do poziomu jakości B.

Mikrostruktura osnowy γ o strukturze typu austenitycznego składa się z poligonalnych ziaren. Ujawniono bliźniaki oraz liczne wydzielienia po granicy ziaren jak i wewnątrz. Wydzielienia te stanowiły głównie węgliki. Nie zidentyfikowano pęknięć segregacyjnych w strefie wpływu ciepła. Zaobserwowano, że krystality w spoinie narastają zgodnie z kierunkiem odprowadzonego ciepła.

Ujawnione pęknięcia stanowiły pęknięcia gorące, o czym świadczy lokalizacja wzdłuż osi spoiny oraz mostki pęknięć wraz z tlenkiem chromu na powierzchni pęknięcia. W badaniach fraktograficznych potwierdzono, że pęknięcia gorące powstały poprzez brak zwilżalności ciekłego metalu.

Wykazano, że spawalność stopu niklu Inconel 617 jest ograniczona. Na jego spawalność wpływ ma czystość materiału spawanego oraz materiału dodatkowego do spawania, sposób przygotowania płyt oraz rozkład temperatury w złączu. Należy wykonać dalsze badania zarówno w warunkach zmiennej i stałej sztywności złącza, aby lepiej poznać mechanizm pęknięcia tego stopu.

Literatura

1. Adamiec J.: Własności korozyjne napawanych warstw na elementach kotłów do spalania biomasy i odpadów komunalnych, Praca zbiorowa pod red. A. Hernasa: Procesy niszczenia oraz powłoki ochronne stosowane w energetyce, s.201-218, 2015.
2. Hernas A., Wala T., Staszewski M.: Charakterystyka i dobór stali na przegrzewacze o nadkrytycznych parametrach pary, Inżynieria Materiałowa, nr 3 (169), s. 143-151, 2009.
3. Donachie M. J., Donachie S. J.: Superalloys: A technical Guide. Second Edition, ASM International, Printed in the United States of America, 2002.
4. Hernas A.: Żarowytrzymałość stali i stopów, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1999.
5. Mankins W. L., Hosier J. C., Bassford T. H.: Microstructure and phase stability of INCONEL alloy 617, Metallurgical and Materials Transactions, Volume 5, Issue 12, s. 2579-259, 1974.
6. Tuz L., Pańcikiewicz K., Tasak E., Adamiec J., Badania skłonności do pęknięć gorących stopów niklu, nr 4, s.162-169, 2016.
7. Tasak E.: Metalurgia Spawania, Wydawnictwo JAK, 2008.
8. Tasak E., Ziewiec A.: Pękanie spoin w procesie krzepnięcia, Przegląd Spawalnictwa, nr 1, s. 14-18, 2007.

Spawalność stopu Inconel 617

Słowa kluczowe: Inconel 617, Pękanie gorące, Pękanie krystalizacyjne, Materiały dla Energetyki

Streszczenie: W artykule została przedstawiona analiza i ocena spawalności stopu niklu Inconel 617 umacnianego roztworowego. Złącza spawane o grubości 1, 3 i 5 mm z badanego stopu zostały wykonane metodą napawania i przetapiania w warunkach zmiennej sztywności. Ocenie została poddana makro- i mikrostruktura złączy spawanych z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej (LM) oraz elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM). Badania zostały uzupełnione o mikroanalizę składu chemicznego EDS z obszaru ujawnionego pęknięcia. Stwierdzono, że metoda przetapiania stopu Inconel 617 charakteryzuje się większą odpornością na pękanie gorące w porównaniu do napawania.

The weldability of Inconel 617 alloy

Keywords: Inconel 617 alloy, Hot cracking, crystallizing cracking, Materials for Energetics

Abstract: This article presents results analysis and weldability assessment of Inconel 617 alloy, which is solution-strengthened. The Inconel 617 alloy's welded joints 1, 3, 5 mm of thickness were done by padding and melting method under variable stiffness conditions. The macro- and microstructure of welded joints was evaluated by light microscope (LM) and scanning electron microscope (SEM). The research was supplemented with the microanalysis of the EDS chemical composition from the area of the disclosed crack. It has been found that melting method of Inconel 617 alloy characterized by higher resistance to hot cracking compared to padding method.

Monika Olesiejuk¹

Synteza i właściwości spektroskopowe nowych pochodnych 4-fenylo-1,2,4-triazolu

1. Wprowadzenie

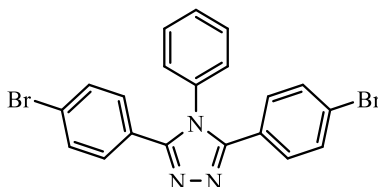
W czasach dynamicznie rozwijającej się elektroniki nowe materiały oparte o sprzężone układy organiczne, posiadające interesujące właściwości foto- i elektroluminescencyjne, przyciągają zainteresowanie jako materiały dla optoelektroniki molekularnej. W szczególności układy takie znajdują zastosowanie jako elementy diod elektroluminescencyjnych, wyświetlaczy czy ogniw fotowoltaicznych. Główną zaletą związków organicznych – luminoforów, jest możliwość modyfikacji struktury różnego rodzaju podstawnikami co wpływa na zmianę ich właściwości, w tym między innymi koloru emitowanego światła [1,2]. W przypadku potencjalnego zastosowania w urządzeniach optoelektronicznych istotną kwestią jest również wysoka wydajność procesu luminescencji, co jest osiąganе dzięki zastosowaniu układów sprzężonych.

Na przestrzeni kilkunastu już lat obserwuje się stały wzrost zainteresowania pięcioczłonowymi związkami heterocyklicznymi do których należą 1,3,4-oksadiazol, 1,3,4-tiadiazol oraz 1,2,4-triazol. Układy te, chociaż nie występują w przyrodzie naturalnie, wykazują szerokie spektrum zastosowań w przemyśle [3,4]. Ze względu na wykazywane właściwości fotoluminescencyjne, układy takie są szczególnie interesujące [5÷7]. Modelowy organiczny luminofor to zwykle rozbudowany π -sprzężony układ chromoforowy, wykazujący odpowiednie przewodnictwo, stabilność termiczną i chemiczną oraz wysoką wydajność optyczną [8,9]. Właściwości elektronowe takich układów można modyfikować poprzez bezpośrednie lub pośrednie - za pomocą odpowiedniego linkera - kojarzenie ich z innymi układami heteroaromatycznymi takimi jak: pirydyna, furan, tiofen, selenofen, tellurofen czy 1,3,4-oksadiazol [10÷17]. Udowodniono, że hybrydy takie ulegają elektropolimeryzacji z utworzeniem liniowych systemów przewodzących, wykazujących fotoluminescencję, co kwalifikuje te związki jako nowe materiały do potencjalnych zastosowań w optoelektronice. Kojarząc ze sobą te dwa aspekty postanowiono połączyć ze sobą wspomniane pięcioczłonowe układy heterocykliczne, a dokładniej 1,2,4-triazol, z innymi układami aromatycznymi, celem otrzymania nowych struktur do potencjalnych zastosowań w elektronice.

¹ Monika.Olesiejuk@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, www.techorg.polsl.pl/

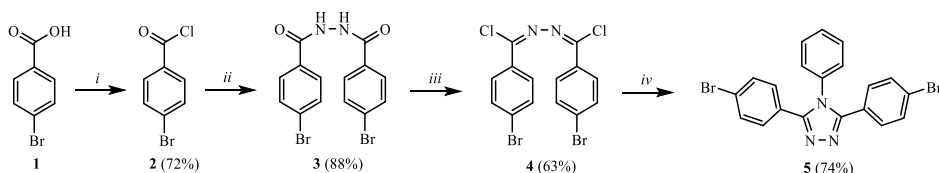
2. Synteza pochodnej 4-fenilo-1,2,4-triazolu jako prekursora sprzęgania

Praca nad docelowymi układami sprzężonymi podzielona została na trzy podstawowe zadania syntetyczne. W ramach pierwszego z nich zaplanowano syntezę sprzężonej struktury wiodącej 3,5-bis(4-bromofenilo)-4-fenilo-1,2,4-triazolu (Schemat 1). Ten wyjątkowy układ kojarzący ze sobą elektronodeficytowy pierścień 1,2,4-triazolu z grupami fenyłowymi, sfunkcjonalizowanymi terminalnie podstawnikami halogenowymi, stanowi nieoceniony element budulcowy w syntezie rozbudowanych układów makrocyklicznych.



Schemat 1. Struktura wiodąca w syntezie postulowanych hybryd organicznych
[Opracowanie własne]

Tę kluczową jednostkę zsyntezowano w kilkietapowej sekwencji przemian wykorzystując początkowo kwas 4-bromobenzoowy (**1**). Kwas ten został poddany działaniu chlorku tionylu w podwyższonej temperaturze tworząc tym samym chlorek kwasowy **2**. Otrzymany w ten sposób związek ulegał dalej reakcji dipodstawienia w łagodnych warunkach przy pomocy wodzianu hydrazyny tworząc *N,N'*-bis(4-bromobenzoilo)hydrazynę (**3**). W następnym kroku, dzięki zastosowaniu pentachlorku fosforu, otrzymano chloro-pochodną diacylohydrazyny **4**, która w obecności aniliny cykliczuje z utworzeniem pożądanego układu 1,2,4-triazolu **5** (Schemat 2).

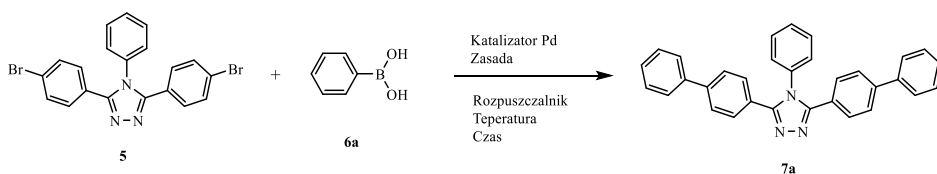


Schemat 2. Synteza 3,5-bis(4-bromofenilo)-4-fenilo-1,2,4-triazolu: i) SOCl₂, toluen, reflux; ii) N₂H₄·H₂O, CHCl₃, rt; iii) PCl₅, toluen, reflux; iv) PhNH₂, toluen, temp: 0-110°C

[Opracowanie własne]

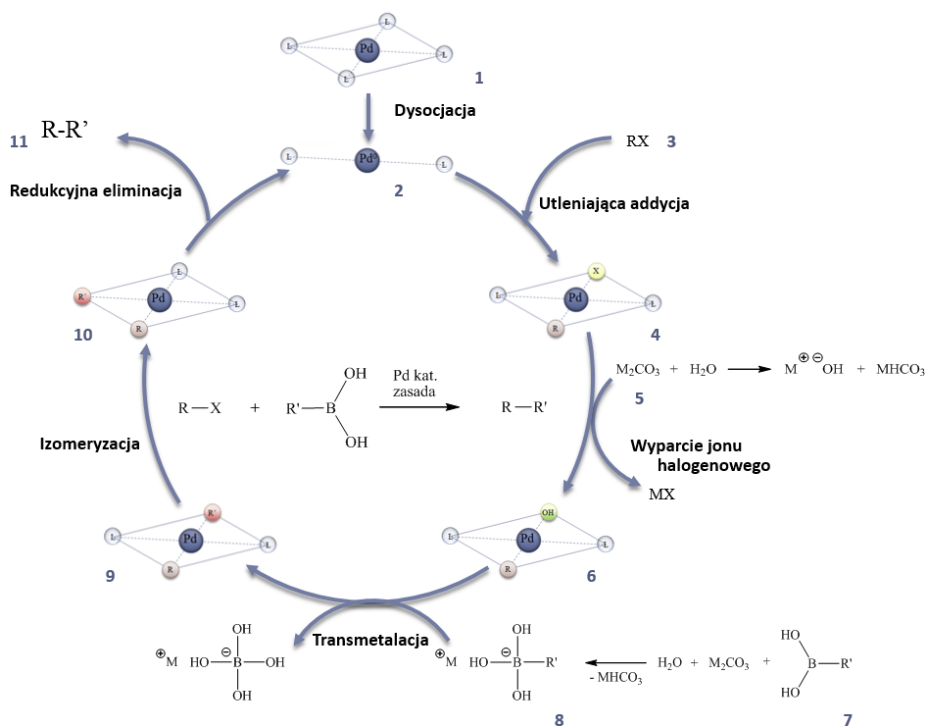
3. Sprzęganie Suzukiego

Kolejnym zadaniem syntetycznym było skojarzenie otrzymanej dibromo-pochodnej triazolu z podstawnikiem fenyłowym, pochodzącym z handlowo dostępnego kwasu fenyloboronowego, przy pomocy sprzęgania Suzukiego (Schemat 3).



Schemat 3. Optymalizacja reakcji sprzęgania Suzuki pochodnych 3,5-bis(4-bifenilylo)-4-fenyl-1,2,4-triazolu [Opracowanie własne]

Reakcja sprzęgania krzyżowego halogenków arylowych z kwasami boronowymi, zwana reakcją Suzukiego, jest efektywną i uniwersalną metodą tworzenia wiązania węgiel-węgiel [18,19]. Reakcja ta zaliczana jest do grupy reakcji katalizowanych związkami palladu (Schemat 4) i znajduje szerokie spektrum zastosowań w wielu dziedzinach chemii organicznej. Ponadto razem z reakcją sprzęgania krzyżowego Negishiego należy obecnie do najważniejszych metod syntezy symetrycznych i niesymetrycznych układów biarylowych, które znajdują szerokie zastosowanie między innymi w przemyśle farmaceutycznym czy tworzyw sztucznych.



Schemat 4. Cykl katalityczny reakcji krzyżowego sprzęgania Suzukiego [Opracowanie własne]

Pierwszym krokiem był dobór najkorzystniejszych warunków reakcji Suzukiego dla podstawowego kwasu fenylboronowego aby uzyskać jak najlepsze wydajności produktu docelowego. W tym celu przeprowadzono szereg reakcji chemicznych zmieniając stopniowo parametry reakcji (Tabela 1).

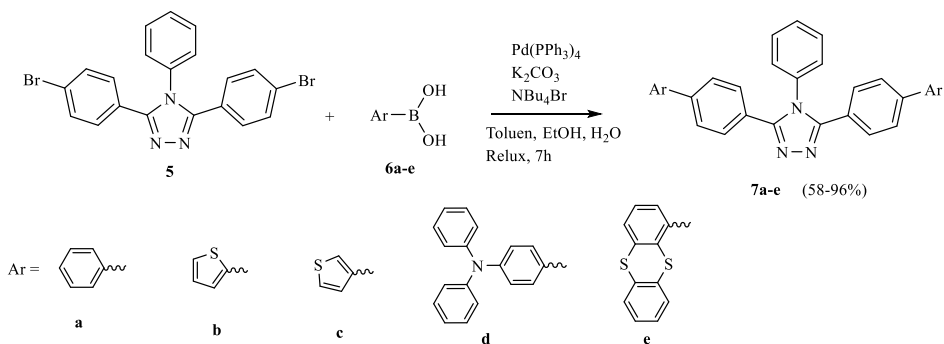
W każdej z reakcji modelowych otrzymaną dibromo-pochodną 1,2,4-triazolu **5** ogrzewano na łaźni olejowej z kwasem fenyloboronowym (**6a**), w obecności katalizatora tetrakis(trifenylfosfino)palladu $\text{Pd(PPh}_3)_4$. Zastosowanie mieszaniny woda-etanol w pierwszym kroku skutkowało otrzymaniem produktu z bardzo niską wydajnością, co było prawdopodobnie spowodowane niską rozpuszczalnością substratów w zastosowanej mieszaninie. Kolejne dodanie toluenu do układu spowodowało podwyższenie wydajności reakcji, jednak wiązało się z koniecznością zastosowania katalizatora przeniesienia międzyfazowego (PTC). Ostatecznie zastosowanie nadmiaru kwasu boronowego **6a** w stosunku do dibromo-pochodnej triazolu **5** zaowocowało otrzymaniem produktu z wysoką wydajnością (Tabela 1, Lp. 6).

Tabela 1. Dobór warunków reakcji sprzęgania. Warunki: łaźnia olejowa: 130 °C, 7 h

Lp.	Stosunek 5:6a (eq)	Rozpuszczalnik	Zasada K_2CO_3 (eq)	Katalizator $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (eq)	Katalizator PTC (eq)	Wydajność (%)
1	1 : 2	EtOH/ H_2O	4	0,01	-	5
2	1 : 2	EtOH/ H_2O /toluen	4	0,01	NBu_4Cl 0,1	30
3	1 : 2	EtOH/ H_2O /toluen	10	0,01	NBu_4Cl 0,1	32
4	1 : 2	EtOH/ H_2O /toluen	10	0,05	NBu_4Cl 0,1	37
5	1 : 2	EtOH/ H_2O /toluen	10	0,05	NBu_4Br 0,1	46
6	1 : 2,5	EtOH/ H_2O /toluen	10	0,05	NBu_4Br 0,1	74

Źródło: [Opracowanie własne]

Najkorzystniejsze warunki zastosowano w syntezie pozostałych hybryd 3,5-bis(4-arylofenylo)-4-fenylo-1,2,4-triazoli **7b–g** (Schemat 5). Układ wiodący: 3,5-bis(4-bromofenylo)-4-fenylo-1,2,4-triazol (**5**) ogrzewano w łaźni olejowej z nadmiarem odpowiedniego heterocyklicznego kwasu boronowego **6b–e** w obecności 5 mol % katalizatora palladowego $\text{Pd(PPh}_3)_4$. Reakcje prowadzone były w układzie dwufazowym z zastosowaniem mieszaniny EtOH/ H_2O /toluen z udziałem NBu_4Br jako katalizatora przeniesienia międzyfazowego. Postęp reakcji monitorowano za pomocą płytek TLC do całkowitego zaniku substratu - 3,5-bis(4-bromofenylo)-4-fenylo-1,2,4-triazolu (**5**).



Schemat 5. Synteza rozbudowanych pochodnych 4-fenylo-1,2,4-triazolu [Opracowanie własne]

4. Otrzymane wyniki

Badania doprowadziły do otrzymania szeregu nieopisanych dotąd w literaturze sprzężonych pochodnych 4-fenylo-1,2,4-triazolu. Związki te, symetrycznie podstawione w pozycji 4 pierścienia fenyłowego grupami fenyłową i heteroaryłowymi, otrzymano z wysokimi wydajnościami (Tabela 2). Najlepszy rezultat zanotowano w przypadku zastosowania kwasu 4-difenyloaminofenyloboronowego (**6d**, 96%). Produkty zawierające terminalne pierścienie pięciocłonowe otrzymano z relatywnie niższymi wydajnościami.

Tabela 2. Charakterystyka pochodnych 4-fenylo-1,2,4-triazolu

Nr	Wyd. (%)	Temp. topn. (°C)	Struktura
7a	74	325-328	
7b	58	289-293	
7c	73	348-352	
7d	96	290-292	
7e	91	294-297	

Źródło: [Opracowanie własne]

Struktury sprzężonych hybryd organicznych (**7a-e**) zostały potwierdzone przy pomocy typowych metod spektroskopowych (^1H i ^{13}C NMR, IR). Generalnie otrzymane 3,5-bis(4-arylofenylo)-4-fenylo-1,2,4-triazole **7a-e** to wysokotopliwe i trudno rozpuszczalne ciała stałe. Na widmie ^1H NMR można zaobserwować zredukowaną liczbę sygnałów z uwagi na fakt, że związki te są symetryczne. Najbardziej charakterystyczne piki pochodzą od protonów linkera fenylenowego połączonego z pierścieniem 1,2,4-triazolu w pozycji 3 i 5,

i pojawiają się jako dublety. Podobnie do widm ^1H NMR widma ^{13}C NMR również wykazują zmniejszoną liczbę sygnałów. Tutaj diagnostyczny pik pochodzi z węgla C3 i C5 pierścienia 1,2,4-triazolu i pojawia się w wąskim zakresie pomiędzy 154.4–154.6 ppm.

5. Część eksperymentalna

Temperatury topnienia oznaczono na aparacie SMP3. Widma ^1H i ^{13}C NMR wykonano na spektrometrze Agilent 400-NMR używając CDCl_3 jako rozpuszczalnika oraz TMS jako wzorca wewnętrznego. Widma FT-IR zarejestrowano w przedziale $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ na aparacie FT-IR Nicolet 6700 z przystawką Smart iTR. Chromatografię cienkowarstwową wykonywano używając aluminiowych płytek pokrytych żelem krzemionkowym 60 F254 (Merck) z zastosowaniem układu chloroform/octan etylu (1:1) jako fazy ruchomej.

Chlorek 4-brombenzoilowy (2). Roztwór kwasu 4-brombenzoesowego (1, 40.20 g, 0.20 mol) i chlorku tionylu (72.5 mL, 1.00 mol) w 100 mL toluenu ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 24 godziny. Rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej. Pozostałość przedestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję wrzącą w temperaturze $126\text{--}128\text{ }^\circ\text{C}$ przy ciśnieniu 25 Torr. Otrzymano kremową szybko krystalizującą ciecz chlorku 4-brombenzoilowego (2, 31.60 g, 72% wydajność); (Lit. [20]: $t_w = 123\text{--}125\text{ }^\circ\text{C}$ (20 Torr)).

***N,N'*-Bis(4-bromobenzoilo)hydrazyna (3).** Do oziębionego roztworu wodzianu hydrazyny (2.4 mL, 0.05 mol) i trietyloaminy (13.9 mL, 0.10 mol) w 100 mL chloroformu wkraplano, intensywnie mieszając, roztwór chlorku 4-brombenzoilowego (2, 21.95 g, 0.10 mol) w 50 mL chloroformu. Po dodaniu całości gęstą zawiesinę mieszano do następnego dnia w temperaturze pokojowej. Osad przesączono, przepłukano heksanem a następnie dużą ilością wody destylowanej. Po wysuszeniu na powietrzu otrzymano czysty, biały osad *N,N'*-bis(4-bromobenzoilo)hydrazyny (3, 9.92 g, 88% wydajność); $t_f = 304\text{--}306\text{ }^\circ\text{C}$ (Lit. [21]: $302\text{--}303\text{ }^\circ\text{C}$).

***N,N'*-Bis[(4-bromofenylo)chlorometylideno]hydrazyna (4).** Mieszaninę *N,N'*-bis(4-bromobenzoilo)hydrazyny (3, 3.98 g, 0.01 mol) z pentachlorkiem fosforu (8.33 g, 0.04 mol) w 100 mL toluenu ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w rozgrzanej do $130\text{ }^\circ\text{C}$ łaźni olejowej przez 5 minut. Klarowny roztwór odparowano do sucha na wyparce rotacyjnej. Pozostałość zalano 50 mL chloroformu i przeniesiono do rozdzielacza. Fazę organiczną przepłukiwano wodą destylowaną (5x50 mL). Fazę chloroformową wysuszono na MgSO_4 i odparowano do sucha. Surowy produkt oczyszczono na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelem krzemionkowym stosując chloroform jako fazę ruchomą. Otrzymano żółty, krystaliczny osad *N,N'*-bis[(4-bromofenylo)chlorometylideno]hydrazyny (4, 2.74 g, 63% wydajność); $t_f = 145\text{ }^\circ\text{C}$ (Lit. [22]: $144\text{--}145\text{ }^\circ\text{C}$).

3,5-Bis(4-bromofenylo)-4-fenylo-1,2,4-triazol (5). Do ochłodzonego, intensywnie mieszanego roztworu *N,N'*-bis[(4-bromofenylo)chlorometylideno]hydrazyny (**4**, 4.35 g, 0.01 mol) w 50 mL toluenu dodano w czterech porcjach anilinę (4x0.9 mL, 4x0.01 mol). Po każdorazowym dodaniu kolejnej porcji aminy roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez pół godziny a następnie przez kolejne 15 minut ogrzewano pod chłodnicą zwrotną. Po dodaniu całości roztwór ogrzewano przez 24 godziny a następnie odparowano na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt krystalizowano z toluenu otrzymując biały osad 3,5-bis(4-bromofenylo)-4-fenylo-1,2,4-triazolu (**5**, 3.37 g, 74% wydajność); t_f =268-270 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.16 (d, J =7.2 Hz, 2H), 7.27 (d, J =8.4 Hz, 4H), 7.42 (d, J =8.4 Hz, 4H), 7.46 (t, J =7.2 Hz, 2H), 7.50 (t, J =7.2 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 124.8, 125.1, 127.7, 130.2, 130.3, 130.4, 131.9, 134.5, 153.9; IR (ATR) ν : 2804, 2591, 2568, 1989, 1491, 1461, 1428, 1070, 1026, 1012, 970, 831, 823, 785, 737, 709, 698, 686, 617, 608 cm^{-1} .

Ogólna metoda syntezy 3,5-bis(4-arylofenylo)-4-fenylo-1,2,4-triazoli (7a-e). Mieszaninę 3,5-bis(4-bromofenylo)-4-fenylo-1,2,4-triazolu (**5**, 0.46 g, 1.00 mmol), odpowiedniego kwasu boronowego (**6a-e**, 2.50 mmol), katalizatora palladowego $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.06 g, 0.05 mmol), katalizatora przeniesienia międzyfazowego NBu_4Br (0.03 g, 0.10 mmol) i zasady K_2CO_3 (1.38 g, 10.00 mmol) zadano kombinacją rozpuszczalników: toluen (9 mL), H_2O (6 mL) i EtOH (3 mL). Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w rozgrzanej do 130 °C łaźni olejowej przez 4-13 h (TLC). Po ochłodzeniu, do mieszaniny dodano 50 mL chloroformu i przeniesiono do rozdzielacza. Fazę wodną ekstrahowano chloroformem (2x10 mL). Połączone warstwy organiczne przesączono przez nieduże złożo krzemionki, którą następnie przepłukiwano układem CHCl_3 :OE do zaniku świecącego sygnału w przesączu. Przesącz odparowano do sucha, zalano niedużą ilością OE i w postaci zawiesiny przelano na sączek karbowany. Otrzymany osad przepłukano świeżą porcją OE i wysuszono na powietrzu otrzymując odpowiedni, czysty 3,5-bis(4-arylofenylo)-4-fenylo-1,2,4-triazol (**7a-e**).

3,5-Bis(4-bifenylylo)-4-fenylo-1,2,4-triazol (7a). Szary osad (0.33 g, 74% wydajność); t_f =325-328 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.26 (m, 4H), 7.35 (t, J =7.2 Hz, 2H), 7.43 (t, J =7.2 Hz, 4H), 7.48-7.58 (m, 13H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 125.5, 127.0, 127.1, 127.9, 128.9, 129.1, 129.8, 130.2, 132.8, 135.3, 140.0, 142.4, 154.5; IR (ATR) ν : 3051, 2162, 1964, 1599, 1562, 1501, 1471, 1455, 1443, 1430, 1409, 1200, 1076, 1006, 969, 847, 783, 768, 757, 731, 697, 673 cm^{-1} .

3,5-Bis[4-(2-tienylo)fenylo]-4-fenylo-1,2,4-triazol (7b). Żółty osad (0.27 g, 58% wydajność); t_f =289-293 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.07 (t, J =5.2 Hz, 2H), 7.22 (d, J =6.4 Hz, 2H), 7.30 (d, J =5.2 Hz, 2H), 7.32 (d, J =5.2 Hz, 2H), 7.43 (d, J =8.4 Hz, 4H), 7.46-7.51 (m, 3H), 7.54 (d, J =8.4 Hz, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 123.9, 125.6, 125.7, 127.9, 128.2, 128.4, 129.2, 129.8, 130.1, 130.2, 135.6, 143.2, 154.4; IR (ATR) ν : 3065, 2167, 1981, 1608, 1496,

1471, 1437, 1261, 1213, 1192, 992, 973, 960, 949, 846, 824, 780, 742, 714, 694 cm^{-1} .

3,5-Bis[4-(3-tienylo)fenylo]-4-fenylo-1,2,4-triazol (7c). Kremowy osad (0.34 g, 73% wydajność); $t_f=348-352\text{ }^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.24 (d, $J=6.4\text{ Hz}$, 2H), 7.35-7.40 (m, 4H), 7.42-7.52 (m, 9H), 7.54 (d, $J=8.0\text{ Hz}$, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 121.3, 126.0, 126.4, 126.6, 127.9, 129.3, 129.9, 130.2, 131.8, 137.2, 138.2, 141.1, 154.4; IR (ATR) ν : 3105, 3070, 1612, 1495, 1468, 1457, 1427, 1326, 1193, 1074, 1014, 974, 867, 844, 794, 784, 757, 744, 738, 726, 697, 687, 654 cm^{-1} .

3,5-Bis[4'-(*N,N*-difenyloamino)-4-bifenylylo]-4-fenylo-1,2,4-triazol (7d). Beżowy osad (0.75 g, 96% wydajność); $t_f=290-292\text{ }^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.04 (t, $J=7.6\text{ Hz}$, 4H), 7.09-7.13 (m, 12H); 7.22-7.29 (m, 12H); 7.43-7.51 (m, 13H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 115.5, 123.1, 123.6, 124.6, 125.1, 126.4, 127.6, 127.9, 128.2, 128.3, 129.0, 129.1, 129.3, 129.7, 130.1, 133.5, 135.4, 141.7, 147.5, 147.7, 154.6; IR (ATR) ν : 3033, 1591, 1508, 1486, 1330, 1274, 821, 772, 759, 751, 720, 696, 680 cm^{-1} .

3,5-Bis[4-(1-tiantrenylo)fenylo]-4-fenylo-1,2,4-triazol (7e). Szary osad (0.66 g, 91% wydajność); $t_f=294-297\text{ }^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.18-7.28 (m, 8H), 7.33-7.37 (m, 8H), 7.48-7.59 (m, 11H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 126.2, 127.1, 127.6, 127.8, 128.0, 128.3, 128.4, 128.5, 128.8, 129.0, 129.6, 130.0, 130.2, 134.9, 135.3, 135.7, 135.8, 136.2, 141.4, 141.5, 154.6; IR (ATR) ν : 3051, 216, 1980, 1494, 1475, 1440, 1397, 1189, 1110, 1016, 972, 847, 776, 751, 722, 705, 694, 681, 669 cm^{-1} .

6. Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano skuteczną metodę syntezy silnie sprzężonych symetrycznie podstawionych pochodnych 4-fenylo-1,2,4-triazolu wybranymi homo- i heteroaromatycznymi ugrupowaniami poprzez łącznik fenyleneowy. Związki te jako hybrydy typu donor-akceptor-donor mogą znaleźć zastosowanie w inżynierii materiałowej. Zastosowanie katalizy przeniesienia fazowego w skojarzeniu z krzyżowym sprzężaniem Suzuki dwufunkcyjnego 3,5-bis(4-bromofenylo)-4-fenylo-1,2,4-triazolu z kwasami boronowymi ma korzystny wpływ na postęp reakcji i wydajność.

Literatura

1. Kamino B.A., Chang Y.L., Lu Z.H., Bender T.P.: Phthalonitrile based fluorophores as fluorescent dopant emitters in deep-blue OLEDs: Approaching the NTSC standard for blue, *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications*, 2012
2. Zhang Y., Song M., Huang L.: A novel blue-emitting Ir(III) complex with short excited state lifetime: Synthesis, structure, photophysical property, and electrophosphorescence performance, *Journal of Luminescence*, 2012
3. Kumar K.A., Jayaroopa P., Kumar G.V.: Comprehensive review on the chemistry of 1,3,4-oxadiazoles and their applications, *International Journal of ChemTech Research*, 2012

4. Pangal A., Shaikh J.A.: Various Pharmacological aspects of 2,5-Disubstituted 1,3,4-Oxadiazole Derivatives: A Review, *Research Journal of Chemical Science*, 2013
5. Kraft A., Grimsdale A.C., Holmes A.B.: *Electroluminescent Conjugated Polymers—Seeing Polymers in a New Light*, *Angewandte Chemie*, International Edition, 1998
6. Segura J.L.: *The chemistry of electroluminescent organic materials*, *Acta Polymerica*, 1998
7. Mitschke U., Bauerle P.: *The electroluminescence of organic materials*, *Journal of Materials Chemistry*, 2000
8. Schulz B., Bruma M., Brehmer L.: Aromatic Poly(1,3,4-oxadiazole)s as Advanced Materials, *Advanced Materials*, 1997
9. Thelakkat M., Schmidt H.W.: Low molecular weight and polymeric heterocyclics as electron transport/hole blocking materials in organic light emitting diodes, *Polymers for Advanced Technologies*, 1998
10. Wang C., Jung G.Y., Batsanov A.S., Bryce M.R., Petty M.C.: New electron-transporting materials for light emitting diodes: 1,3,4-oxadiazole-pyridine and 1,3,4-oxadiazole-pyrimidine hybrids, *Journal Of Materials Chemistry*, 2002
11. Waskiewicz K., Gabański R., Żak J., Suwiński J.: Electrochemical Isomerization and Polymerization of Three Stereoisomers of a New Photoluminescent Thienylene-PPV Derivative, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005
12. Fuks-Janczarek I., Reshak A.H., Kuźnik N., Kityk I.V., Gabański R., Łapkowski M., Motyka R., Suwiński J.: UV-vis absorption spectra of 1,4-dialkoxy-2,5-bis[2-(thien-2-yl)ethenyl]benzenes, *Spectrochimica Acta Part A – Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009
13. Łapkowski M., Motyka R., Suwiński J., Data P.: Photoluminescent Polytellurophene Derivatives of Conjugated Polymers as a New Perspective for Molecular Electronics, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2012
14. Data P., Łapkowski M., Motyka R., Suwiński J.: Electrochemistry and spectroelectrochemistry of a novel selenophene-based monomer, *Electrochimica Acta*, 2012
15. Schulz B., Orgzall I., Freydank A., Xu C.: Self-organization of substituted 1,3,4-oxadiazoles in the solid state and at surfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2005
16. Sinigersky V., Wegner G., Schopov I.: Synthesis and properties of a polyphenylenevinylene containing 1,3,4-oxadiazole rings, *European Polymer Journal*, 1993
17. Chen Z.K., Meng H., Lai Y.H., Huang W.: Photoluminescent Poly(*p*-phenylenevinylene)s with an Aromatic Oxadiazole Moiety as the Side Chain: Synthesis, Electrochemistry, and Spectroscopy Study, *Macromolecules*, 1999
18. Suzuki A.: *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998
19. Suzuki A.: Cross-coupling reactions via organoboranes, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2002
20. Fuson, R.C., Friedlander, W.S., Parshall, G.W.: Displacement of Nuclear Halogen Atoms in Hindered Aryl Ketones by the Action of Grignard Reagents, *Journal of the American Chemical Society*, 1954
21. Hua, G., Li, Y., Fuller, A.L.: Facile Synthesis and Structure of Novel 2,5-Disubstituted 1,3,4-Selenadiazoles, *European Journal of Organic Chemistry* 2009

22. Wu, C.-S., Chen, Y.: Copoly(*p*-phenylene)s containing bipolar triphenylamine and 1,2,4-triazole groups: Synthesis, optoelectronic properties, and applications, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 2010

Synteza i właściwości spektroskopowe nowych pochodnych 4-fenylo-1,2,4-triazolu

Słowa kluczowe: 1,2,4-triazole, sprzęganie Suzukiego, związki heterocykliczne

Streszczenie: Pochodne 1,2,4-triazolu należą do grupy związków heterocyklicznych o nieocenionym znaczeniu przemysłowym. W literaturze ostatnich lat obserwuje się coraz większe zainteresowanie sprzężonymi kombinacjami związków organicznych, ponieważ wiele z nich wykazuje interesujące właściwości elektronowe i optyczne (emisja promieniowania świetlnego) i pełni niejednokrotnie rolę surowców dla elektroniki organicznej zwanej inaczej „giętką elektroniką”. Proponowane w niniejszej publikacji struktury zawierają w pozycji centralnej 4-fenylo-1,2,4-triazol są połączone linkerem fenylenowym z innymi ugrupowaniami homo- i heteroaromatycznymi. Przez wzgląd na fakt, iż jednostki te są analogami strukturalnymi zsintezowanych wcześniej pochodnych 1,3,4-oksadiazolu oraz 1,3,4-tiadiazolu, spodziewa się, że będą wykazywać równie wysokie wydajności kwantowe fluorescencji sięgające nawet 91%.

Synthesis and spectral characteristics of new substituted 4-phenyl-1,2,4-triazole derivatives

Keywords: 1,2,4-triazole, Suzuki coupling reaction, heterocyclic compounds

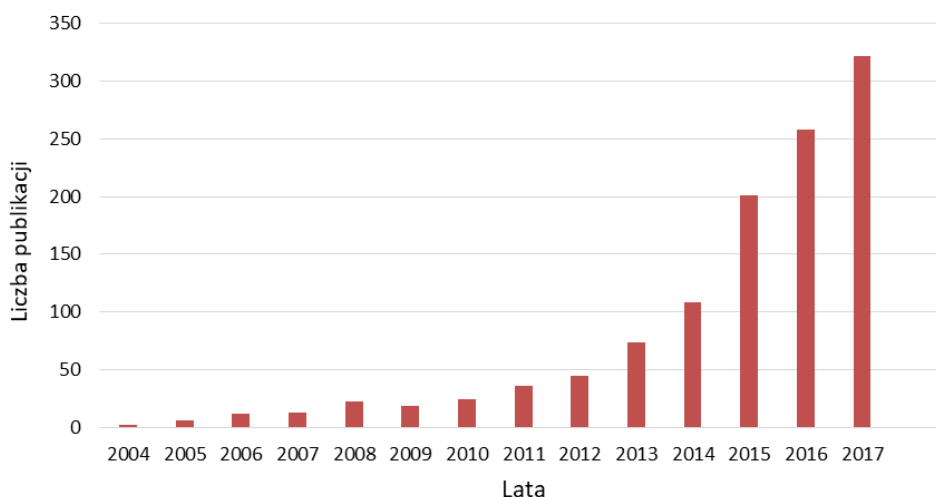
Abstract: 1,2,4-Triazole derivatives belong to the group of heterocyclic compounds of inestimable industrial importance. A literature survey revealed that π -conjugated organic hybrids are of great interest lately due to the fact that many of them exhibit an interesting electronic and optical properties (light emission) and serve as substrates for organic electronics known as “flexible” electronics. The proposed in an article structures containing a central 4-phenyl-1,2,4-triazole units are connected by phenylene linker with other homo- and heteroaromatic moieties. Due to the fact that these units are structural analogues of the previously synthesized 1,3,4-oxadiazole and 1,3,4-thiadiazole derivatives, they are expected to exhibit equally high quantum yields of fluorescence of up to 91%.

Martyna Lachowska¹

Teoretyczne podstawy otrzymywania stopów o wysokiej entropii

1. Rys historyczny

Stopy o wysokiej entropii są obecnie przedmiotem wielkiego zainteresowania badawczego w dziedzinie inżynierii materiałowej, chociaż posiadają stosunkowo krótką historię. Zainteresowanie to powoduje fakt, że dzięki doborowi odpowiednich składników stopowych możliwe jest stworzenie materiałów o wysoce konkurencyjnych właściwościach względem tradycyjnie używanych stopów. Pierwsza publikacja autorstwa profesora Briana Cantora dotycząca tego zagadnienia opublikowana została w roku 2004 i dotyczyła stopu wieloskładnikowego, równoatomowego Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Podobne stopy zostały nazwane później stopami o wysokiej entropii (ang. High Entropy Alloys w skrócie HEA) przez innego zajmującego się nimi naukowca Jien-Wei Yeh [1-3]. Na rysunku 1 przedstawiono ilość wydanych publikacji dotyczących tematyki tych stopów na przestrzeni ostatnich lat:



Rysunek 1. Ilość wydanych publikacji dotyczących stopów o wysokiej entropii [4]

Początkowo, stopy tego typu nazywano stopami równoatomowymi ze względu na kryterium ich kwalifikacji: zawierały one większą ilość składników

¹ Martyna.Lachowska@polsl.pl, Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Politechnika Śląska

w stosunku do stopów konwencjonalnych, jednak ich proporcje były mniej więcej równe. W przypadku projektowania stopów tradycyjnych, jeden składnik jest przyjmowany jako składnik główny, natomiast reszta składników stopowych dodawana jest w mniejszych ilościach celem zmiany właściwości wyjściowych stopu. W związku z odmienną zasadą projektowania stopów o wysokiej entropii, istnieje ogromna możliwość doboru składników kompozycji stopowych zgodnie z właściwościami jakimi charakteryzować ma się otrzymany stop [1].

2. Definicja stopów o wysokiej entropii

Jak wspomniano wcześniej, w przypadku stopów o wysokiej entropii składa się na nie wiele składników stopowych (jak wynika z przeprowadzonych do tej pory badań najczęściej od pięciu do trzynastu) które są ze sobą stopione w około równo atomowych ilościach (od 5 do 35% atomowych). Skład chemiczny tych stopów jest więc dobierany w znacznej części na drodze eksperymentalnej poprzez różne połączenia kompatybilnych pierwiastków wedle założonych kryteriów [3]. Na rysunku 2 przedstawiono elementy zawarte w opracowanych do tej pory kompozycjach stopów o wysokiej entropii.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 + Ac	104 Ku														

* Lanthanide metals	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
+ Actinide metals	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Rysunek 2. Elementy zawarte w opracowanych do tej pory kompozycjach stopów o wysokiej entropii [4]

Stopy o wysokiej entropii, zgodnie ze swoją definicją, charakteryzują się także wysoką wartością entropii konfiguracyjnej (powyżej $S_c=1,5R$), rozumianej jako statystycznej miary możliwych konfiguracji ułożenia atomów w sieci. Przedstawia to równanie (1):

$$S_c = k \ln W \quad (1)$$

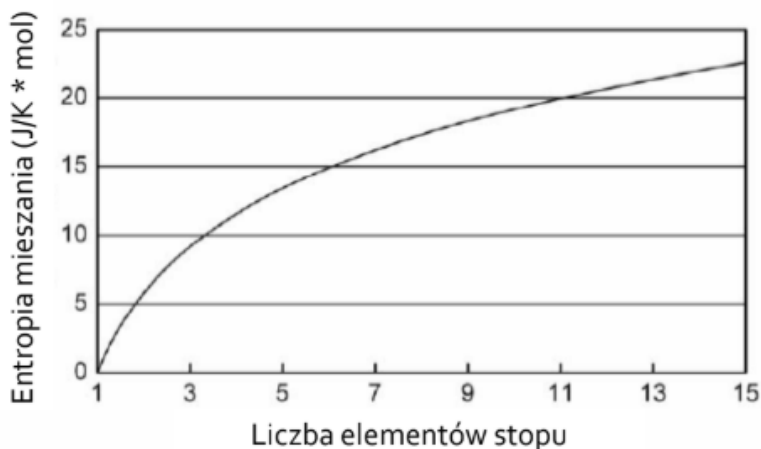
gdzie: k – stała Boltzmanna, W – liczba sposobów, w jaki mogą być ułożone cząstki w układzie.

Dla składu równo-atomowego, wartość entropii konfiguracji można określić korzystając z zasady Boltzmanna:

$$\Delta S_c = -k \ln w = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n \quad (1)$$

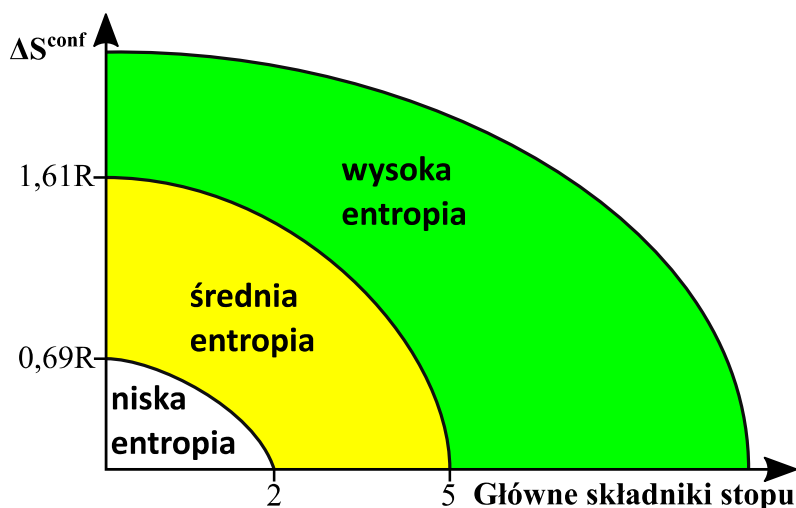
gdzie: k – stała Boltzmanna, w – liczba możliwych konfiguracji układu, R - uniwersalna stała gazowa, n – liczba składników.

Wartość entropii konfiguracyjnej zmienia się wraz ze zmianą ilości składników stopowych, co przedstawiono na rysunku 3 [1].



Rysunek 3. Zależność między wartością entropii konfiguracyjnej roztworu i liczbą składników stopowych [1]

Ogólnie, stopy podzielić można na trzy główne grupy, w zależności od wartości ich entropii konfiguracyjnej. Pierwszą grupą są stopy o niskiej entropii, czyli stopy konwencjonalne najczęściej z jednym lub dwoma głównymi składnikami i resztą składników dodanych jako dodatki stopowe. Ich entropia konfiguracji jest niska, i nie przekracza wartości $\Delta S_c \leq 0,69R$. Kolejną grupą są stopy o średniej entropii, najczęściej zawierające od dwóch do czterech głównych składników stopowych a ich wartość entropii konfiguracyjnej mieści się w zakresie wartości $0,69R \geq \Delta S_c \geq 1,61R$. Grupę trzecią stanowią omawiane w artykule stopy o wysokiej wartości entropii, zawierające zgodnie z definicją minimum pięć głównych składników stopowych a ich wartości entropii konfiguracyjnej przekraczają $\Delta S_c \geq 1,61R$. Podział stopów ze względu na wartość entropii konfiguracyjnej przedstawiono na rysunku 4 [1].



Rysunek 4. Podział stopów ze względu na wartość entropii konfiguracyjnej i ilość głównych pierwiastków stopowych, opracowanie własne na podstawie [1].

Duża wartość entropii konfiguracyjnej powoduje, że stopy o wysokiej entropii tworzą najczęściej bardzo proste krystalograficzne struktury. Ponad to, liczba faz w tego rodzaju stopach jest znacznie mniejsza niż ich liczba przewidywana przez regułę faz Gibbsa. Oznacza to, że występujące w nich zjawisko wysokiej entropii równoważy wartość entalpii mieszania i powoduje powstanie struktury jednofazowej. Jednak nie wszystkie równoatomowe stopy wieloskładnikowe spełniają warunek prostej struktury jednofazowej, a niektóre kompozycje zawierające mniej składników (np. trójskładnikowe) mają entropię na tyle wysoką by utworzyła się struktura jednofazowa. Na podstawie przeprowadzonych badań określono powyżej stu kompozycji tych stopów z których nie każda posiadała korzystną, jednofazową strukturę. Dlatego też, ich definicja nie jest jednoznaczna i jest zagadnieniem poddawanyom dyskusji [5, 6].

3. Zjawisko „Four Core Effect”

Przy projektowaniu stopów ważne jest także zrozumienie relacji pomiędzy składem chemicznym, technologią wytwarzania a strukturą krystaliczną. Na powstawanie jednofazowej struktury w stopach o wysokiej entropii mają wpływ cztery główne czynniki nazywane z ang. „Four Core Effect”. Zaliczają się do nich:

- wysoka wartość entropii,
- zjawisko powolnej dyfuzji,
- zniekształcenie sieci,
- efekt koktajlu (ang. „*cocktail effect*”).

Jak wspomniano wcześniej, wysoka wartość entropii konfiguracyjnej poprzez równoważenie wartości entalpii ma bezpośredni wpływ na powstawanie

pożądaną, jednofazową strukturę. Zwiększona entropia konfiguracji może powodować stabilizowanie się jednofazowej mikrostruktury roztworu stałego, jednak efekt ten jest zbyt słaby w porównaniu do sił napędowych sprzyjających powstawaniu faz wtórnych. W związku z tym, należy odrzucić strategię projektowania stopów polegającą jedynie na zwiększaniu liczby pierwiastków stopowych celem wytworzenia jednofazowego roztworu stałego [7].

Poza wysoką wartością entropii, bardzo ważnym czynnikiem przy powstawaniu struktury jednofazowej w tych stopach jest także efekt powolnej dyfuzji. Transformacje fazowe w materiale wymagają dyfuzji pierwiastków w celu osiągnięcia podziału fazowego. W połączeniu ze zniekształceniami sieci powodującym umocnienie roztworu stałego, ruch atomów jest utrudniony ograniczając szybkość dyfuzji [1, 3]. W związku z tym, przy wystarczająco dużych różnicach wielkości atomów, zniekształcona sieć przejdzie w strukturę amorficzną ponieważ energia zniekształcenia będzie zbyt wysoka dla zachowania konfiguracji krystalicznej. Jest to istotne, ponieważ zniekształcenia takie wpływają min. na mechaniczne, termiczne oraz elektryczne właściwości materiałów. W przypadku stopów o wysokiej entropii, efekty zniekształcenia sieci powodują znaczne utwardzenie roztworu stałego, zwiększenie oporu cieplnego a także oporu elektrycznego. Transformacje fazowe w połączeniu ze zniekształceniem sieci które utrudnia ruch atomów, ogranicza szybkość dyfuzji w stopach o wysokiej entropii. Tendencja do tworzenia nanokrystalicznych lub amorficznych struktur może być wykorzystana na etapie projektowania w celu podnoszenia mechanicznych, fizycznych i chemicznych właściwości stopów [8].

Poza pośrednim wpływem różnych pierwiastków na mikrostrukturę stopów, w połączeniu wykazują one złożony efekt wynikający z podstawowych cech i oddziaływań między składnikami. Na przykład, jeśli stosuje się więcej elementów lekkich całkowita gęstość otrzymanego stopu będzie mniejsza. Efekt taki nazywa się efektem koktajlu [3].

4. Projektowanie stopów o wysokiej entropii

Podążając do projektowania stopów o wysokiej entropii, tak jak ma to miejsce w przypadku stopów tradycyjnych, zakłada takie dobranie składników stopowych aby stop spełniał określone mu z góry wymagania projektowe. W literaturze, wyróżnia się trzy główne drogi projektowania nowoczesnych stopów o wysokiej entropii:

- projektowanie oparte o prognozowane zastosowanie,
- zwiększanie wartości entropii konwencjonalnych stopów,
- dodawanie dodatkowych faz do stopu.

Z trzech wymienionych powyżej strategii, najpopularniejszą wśród badaczy jest projektowanie stopu oparte na jego prognozowanym zastosowaniu. Polega ona na takim doborze elementów składowych, aby otrzymany materiał spełniał założone z góry cele projektowe, np. by cechował się małą gęstością. Wybór elementów składowych polega więc w szczególności na ocenie ich właściwości i wzajemnego oddziaływania. Przykładem stopów projektowanych według tej

strategii, mogą być stopy wysokotemperaturowe składające się z elementów wykazujących odporność na wysokie temperatury, takich jak w przypadku stopów konwencjonalnych. [7, 9].

Druga z wymienionych strategii polega na modyfikacji składu opracowanych stopów konwencjonalnych biorąc pod uwagę wykorzystanie zjawiska wysokiej entropii. Istnieją ku temu dwie drogi:

- modyfikacja rozpuszczalnika która prowadzi bezpośrednio do powstania nowego stopu o wysokiej entropii,
- modyfikacja substancji rozpuszczonej która prowadzi do powstania konwencjonalnego stopu ze zwiększoną wartością entropii.

Zgodnie z definicją stopów o wysokiej entropii, kluczowym w tej strategii jest zastąpienie istniejącego pierwiastka za pomocą większej liczby składników stopowych. Strategię tą zastosowano między innymi w celu opracowania różnych stali o wysokiej entropii oraz żeliwa o wysokiej entropii.

Stopy o wysokiej entropii tworzą z reguły proste jednofazowe struktury przez co mogą posiadać wiele korzystnych, unikatowych właściwości, jednak ich zastosowania mogą być ograniczone. Trzecia ze strategii polega więc na wzmacnianiu udziału faz, z czego sposób polegający na wzmacnianiu drugiej fazy jest najbardziej skuteczny. Druga faza może być wytworzona bezpośrednio w stopie w stanie lanym lub może być wytrącana w osnowie w operacjach obróbki cieplnej [7].

Przewidywanie oraz dogłębne zbadanie struktury stopów o wysokiej entropii jest kluczowe dla prognozowania ich właściwości i zastosowań, a tym samym dla procesu ich projektowania. Dobór składu chemicznego tych stopów wymaga wzięcia pod uwagę szeregu czynników np.: różnicy wielkości atomów poszczególnych pierwiastków, wartości entalpii mieszania lub różnicy elektryczności składników [1].

Zgodnie z regułami Hume'a-Rothery'ego istnieją określone warunki w których rozpuszczony pierwiastek może stworzyć stabilny roztwór stały:

- całkowita rozpuszczalność składników występuje przy stosunku promieni atomowych wynoszącym 1,15,
- składniki rozpuszczane mają ten sam typ struktury krystalicznej
- im mniejsza jest różnica elektryczności składników, tym większa możliwość tworzenia roztworów stałych,
- rozpuszczalność metali o wyższej wartościowości w metalach jednowartościowych jest większa niż w odwrotnym przypadku.

Kluczowym dla określenia zakresu stabilności roztworów stałych oraz możliwości tworzenia się związków międzymetalicznych jest stosunek średniego promienia elektron-atom (e/a). Pierwsza zasada Hume'a-Rothery'ego mówi o stosunku wielkości promieni atomowych. Według tej zasady, jeśli średnice atomowe rozpuszczonych pierwiastków różnią się o więcej niż 14-15%, to pierwotna stała rozpuszczalność będzie w znaczny sposób ograniczona. Stopy o wysokiej entropii są stopami wieloskładnikowymi, równoatomowymi, tak więc wszystkie elementy są rozpuszczone w tym samym stopniu. W związku

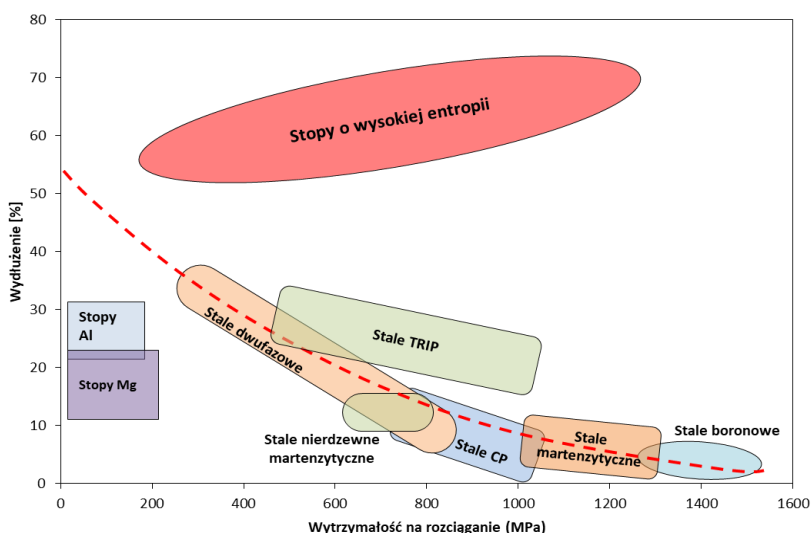
z tym ograniczenia pierwszej zasady Hume'a-Rothery'ego nie mają zastosowania w ich przypadku [10].

Ze względu na ogromną liczbę możliwych kombinacji składników w stopach o wysokiej entropii, dalece nieefektywne i czasochłonne byłoby poszukiwanie przydatnych kompozycji metodą prób i błędów. Ponadto im więcej elementów w stopie tym trudniejsza budowa jego diagramu fazowego. W takich przypadkach oprócz modelowania teoretycznego i podejścia obliczeniowego można zastosować symulacje dynamiki molekularnej tworzenia faz za pomocą odpowiedniego oprogramowania komputerowego. Półempiryczne obliczeniowe podejście, na ogół określane jako obliczenia schematów fazowych (CALPHAD), stosować można do przewidywania równowagi faz w stopach o wysokiej entropii a także tworzenia ich wykresów fazowych. Wielu autorów, do przewidywania przemian fazowych w różnych kompozycjach stopów o wysokiej entropii, używa metody CALPHAD np. z użyciem oprogramowania ThermoCalc czy OpenCalphad (program z licencją bezpłatną). Umożliwia to tworzenie diagramów fazowych dla poszczególnych kombinacji składników. Na podstawie istniejących danych uzyskanych z elementów podwójnych i systemów trójskładnikowych, CALPHAD może przewidzieć fazę (fazy) systemu wieloskładnikowego poprzez bezpośrednie obliczenie energii swobodnej Gibbsa przy danej temperaturze i ciśnieniu [9].

Zaletą podejścia obliczeniowego jest to, że wirtualne eksperymenty mogą być łatwo przeprowadzone dla układu wieloskładnikowego, po uprzednim opracowaniu termodynamicznej bazy danych. Jest to metoda znacznie wydajniejsza od tradycyjnych metod obliczeniowych. Wykorzystanie w tym celu oprogramowania CALPHAD okazało się przydatne w projektowaniu materiałów i optymalizacji procesów, ponieważ pozwala ono w efektywny sposób tworzyć wieloskładnikowe diagramy fazowe poprzez działanie interpolacji matematycznej i ekstrapolacji funkcji energii Gibbsa każdej fazy w składzie. Niezawodność obliczeń CALPHAD zależy jednak w dużej mierze od jakości używanej bazy danych. Rodzaje oprogramowania do obliczeń pochodzący od różnych producentów mogą różnić się od siebie, ale zwykle nie odgrywają żadnej roli w jakości wyników obliczeń. Oznacza to, że poprawna baza danych jest niezbędna do eksploracji nowych kompozycji stopów o wysokiej entropii. Najnowszą bazą danych opracowaną dla stopów o wysokiej entropii jest baza TCHEA1. Składa się ona ze 105 podwójnych i 200 potrójnych systemów i zawiera prawie wszystkie fazy roztworu stałego i związki międzymetaliczne z każdego z nich. Ta baza danych pozwala przewidzieć stabilność pożądanego wieloskładnikowego roztworu stałego w stosunku do związków międzymetalicznych i innych roztworów stałych. W rozwoju baz danych głównym zadaniem jest uzyskanie spójności opisów kompozycji podwójnych i trójskładnikowych [11, 12].

5. Właściwości i kierunki rozwoju

Badanie właściwości mechanicznych wybranych stopów o wysokiej entropii jest ważnym obszarem badań mającym na celu znalezienie dla nich potencjalnych zastosowań. Szczególnie obiecującymi właściwościami charakteryzują się one w podwyższonej temperaturze. Wysoka entropia konfiguracyjna w podwyższonej temperaturze sprzyja tworzeniu jednofazowych stałych roztworów. Dlatego powoduje to rozwój wysokotemperaturowych stopów konstrukcyjnych, które mogą osiągnąć doskonałe właściwości mechaniczne w wysokich temperaturach [5]. Grupa stopów o wysokiej entropii posiada także bardzo wysoki stosunek wytrzymałości na rozciąganie do wydłużenia wykraczający znacznie poza możliwości stopów aluminium czy stali stosowanych w motoryzacji. Na rysunku 5 przedstawiono stosunek wydłużenia do wytrzymałości na rozciąganie stopów o wysokiej entropii w zestawieniu z konwencjonalnymi stopami.



Rysunek 5. Stosunek wydłużenia do wytrzymałości na rozciąganie dla różnych stopów[1]

Niezmiennie na przestrzeni lat, najwięcej uwagi poświęca się w opracowaniach na temat stopów o wysokiej entropii analizie tworzenia się ich struktur fazowych. Przeważająca większość badań wykazała istnienie w nich najprostszych układów krystalograficznych: A1 – ściennie centrowana (ang. *face centered cubic*), A2 – przestrzennie centrowana (ang. *body centered cubic*). Zestawienie badań prowadzonych pod tym kątem wykazuje, że najczęściej pojawiającym się elementem strukturalnym jest struktura A1. W związku z tym, opracowywanie diagramów fazowych dla stopów wysokiej entropii jest ważną gałęzią badań. Pozwala to na zwiększenie efektywności doboru składników stopowych.

Przyszłym kierunkiem badań jest także określenie właściwości technologicznych stopów, a także opracowanie metody ich komercyjnego wytwarzania na skalę przemysłową. Stopy o wysokiej entropii mogą w przyszłości być konkurencją dla tradycyjnych stopów, stąd ważne jest określenie między innymi ich spawalności czy zdolności do odlewania [4].

6. Podsumowanie

1. Stopy o wysokiej entropii stanowią interesującą grupę nowoczesnych materiałów, które mogą zostać wykorzystane konkurencyjnie do tradycyjnych stopów. Przyszłym kierunkiem rozwoju w tym obszarze, jest próba zastąpienia tradycyjnych stopów stopami o wysokiej entropii np. w przypadku elementów pracujących w wysokiej temperaturze.
2. Wyróżnia się trzy drogi projektowania stopów o wysokiej entropii: projektowanie stopów oparte o ich prognozowane zastosowanie, zwiększanie wartości entropii konwencjonalnych stopów oraz dodawanie dodatkowych faz do stopu (najkorzystniejszym rozwiązaniem jest tu wzmocnienie drugiej fazy występującej w stopie).
3. Kompozycja stopów o wysokiej entropii metodą eksperymentalną jest zagadnieniem trudnym, ze względu na ilość możliwych do otrzymania konfiguracji.
4. Kluczowym zagadnieniem przy kompozycji stopów o wysokiej entropii jest przewidywanie powstawania faz w ich strukturze. Przydatnym do tego narzędziem może być odpowiednie oprogramowanie.
5. Wykorzystanie do tego oprogramowania do obliczeń termodynamicznych CALPHAD jest metodą, która w większości przypadków ma dużą skuteczność w przewidywaniu tworzenia się faz międzymetalicznych.
6. Skuteczność obliczeń CALPHAD zależy w dużej mierze od wykorzystanej bazy danych. Najnowszą bazą zawierającą szeroki wachlarz składów chemicznych stopów dwu i trzyskładnikowych jest baza TCHEA1.
7. Aby zweryfikować trafność założeń wynikających z obliczeń CALPHAD bądź metod empirycznych, konieczne jest przeprowadzenie wnikliwych badań mikrostruktury. W tym celu stosowany jest szereg metod, w tym najczęściej metody: XRD, SEM oraz TEM.
8. Stopy o podwyższonej entropii posiadają konkurencyjne właściwości dla obecnie stosowanych stopów, zwłaszcza w warunkach podwyższonej temperatury.
9. Bada się także właściwości technologiczne stopów które pozwolą na ich późniejsze zastosowanie.

Literatura

1. Gao M. C., Jien-Wei Y., Liaw P. K., Yong Z.: High-Entropy Alloys- Fundamentals and Applications, Springer International Publishing, Szwajcaria, 2016.

2. Ye Y.F, Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y.: High-entropy alloy: challenges and Prospects, *Materials Today*, vol. 19, nr 6, 2016, s. 349.
3. Yeh J.W.: Recent progress in high-entropy alloys. *Annales De Chimie- Science des Materiaux*, 2006;31:633–648.
4. Kozak R., Sologubenko A, Steurer W.: Single-phase high-entropy alloys – an overview. *Zeitschrift für Kristallographie*, 2015; 230(1): 55–68.
5. Gao M.C.,Carney C.S.,DoganO.N., Jablonksi P.D.,Hawk J.A.,AlmanD.E.: Design of Refractory High-Entropy Alloys, *JOM*, vol. 67, nr11, 2015, s. 265.
6. B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan: *High-Entropy Alloys*. Elsevier Inc., 2014.
7. Otto F., Yang Y., Bei H., George E.P.: Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys, *Acta Materialia*, vol. 61, 2013, s. 2628.
8. Zhang C., Zhang F., Chen S., Cao W.: Computational Thermodynamics Aided High-Entropy Alloy Design, *Journal of Materials*, vol.64.
9. Chuan Z., Fan Z.,Shuanglin C., Weisheng C.: Computational Thermodynamics Aided High-Entropy Alloy Design, *Journal of Materials*, vol. 64.
10. Calvo-Dahlborg M., Brown S.G.R.: Hume-Rothery for HEA classification and self-organizing map for phases and properties prediction, *Journal of Alloys and Compound*, 2017, s. 353.
11. Hai-Lin C., Huahai M., Qing C.: Database development and Calphad calculations for high entropy alloys: Challenges, strategies, and tips, *Materials Chemistry and Physic*, 2018, s. 279.
12. Raghavan R., Hari Kumar K.C., Murty B.S.: Analysis of phase formation in multi-component alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, s. 15.

Teoretyczne podstawy otrzymywania stopów o wysokiej entropii

Słowa kluczowe: stopy o wysokiej entropii, projektowanie stopów

Streszczenie: Artykuł przedstawia wprowadzenie historyczne do tematyki innowacyjnej grupy materiałów jaką są stopy o wysokiej entropii. Podjęto także próbę wyjaśnienia ich definicji a także przybliżenia najważniejszych pojęć takich jak zjawisko “four core effect”, który jest niezbędny do powstania odpowiedniej struktury w stopie. Przybliżono także teoretyczne podstawy projektowania stopów, w tym opisano metodę CALPHAD która za pomocą oprogramowania komputerowego służy przewidywaniu faz w powstających stopach. Po krótko nakreślono także kierunki dalszego rozwoju tej grupy materiałów.

Theoretical foundations of high entropy alloy receiving

Słowa kluczowe: high entropy alloy, alloys design

Streszczenie: Article presents historical introduction to innovative group of materials: high entropy alloys. An attempt was made to clarify their definition and the most important concept like “four core effect”, which is necessary to create a proper structure in material. Also, article presents theoretical basis of high entropy alloy design, and describe CALPHAD method, which is used for predicting phases in alloys by computer software. Shortly, article describes future directions in high entropy alloy development.

Wojciech Kałsa¹

Termiczne oczyszczanie odpadów kordu z zanieczyszczeń organicznych

1. Wprowadzenie

Rozwój motoryzacji na świecie przyczynia się do powstania coraz większych ilości opon poddawanych recyklingowi. Zużyte opony, które stanowią 80% całkowitej ilości zużytych wyrobów, są zasadniczym problemem ekologicznym, o skali wynikającej z wielkości produkcji sięgającej prawie 30mln ton rocznie. W Polsce, według szacunków Oddziału Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie Instytutu IMPiB w Toruniu powstaje ok. 110 tys. ton rocznie zużytych opon. Zużyte opony składowane są najczęściej w miejscach do tego nieprzeznaczonych, w środowisku naturalnym lub lokowane na składowiskach komunalnych, stwarzając ich właścicielom szereg problemów środowiskowych i technicznych.

Uchwalone przez Sejm RP ustawy odnoszące się do gospodarki zużytymi oponami są zgodne z prawodawstwem Unii Europejskiej. Ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 r. nakłada zakaz składowania zużytych opon całych od 1 lipca 2003 r., a ich składowych od 1 lipca 2006 r. Równocześnie na mocy ustawy z dnia 11 maja 2001 r. o obowiązkach producentów niektórych wyrobów oraz o opłacie produktowej i depozytowej został narzucony na producentów i importerów opon wypuszczanych na rynek obowiązek odzysku i recyklingu zużytych opon, a tzw. „Ustawa czyszcząca” z dnia 7 lutego 2003 r. wprowadza również od 2004 r. obowiązek recyklingu zużytych opon [2].

Opony swą wytrzymałość uzyskują poprzez wbudowanie drutów o wymiarach 0,2-0,5 mm, które są splatane w kord. Dodatkowo druty te pokrywa się warstwą mosiądzu lub brązu w celu lepszego połączenia gumy podczas procesu wytwarzania. Kord stanowi szkielet opony i może być odzyskiwany w procesach recyklingu [1,2].

2. Recykling opon

Opona jest skomplikowanym elementem do którego wytworzenia konieczne jest zachowanie odpowiedniej kolejności wszystkich etapów procesu produkcyjnego. Przekrój opony przedstawiono na rys.1.

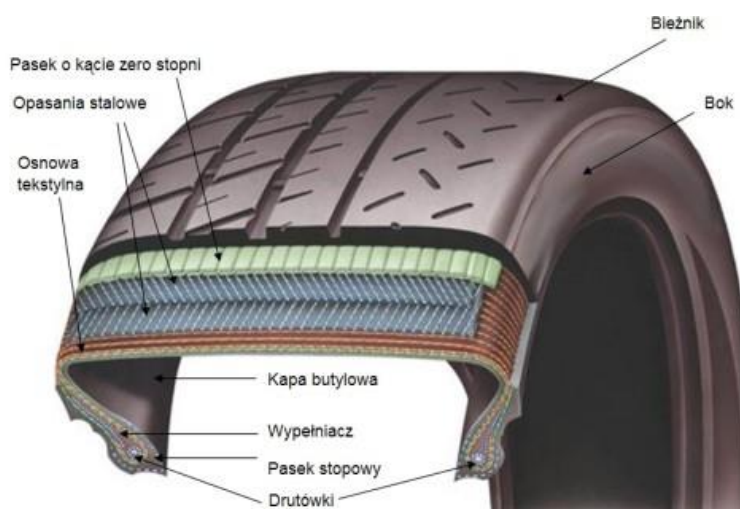
Bieżnik jest to część opony, która wchodzi w kontakt z nawierzchnią i odpowiada za jej przyczepność do nawierzchni. W zależności od przeznaczenia opony, bieżnik może mieć różny kształt, głębokość i twardość.

¹ Wojciech.Kalsa@polsl.pl, RM2, WiMiM, Politechnika Śląska,
www.polsl.pl/wydzialy/RM/Strony/wimim.aspx

Osnowa składa się z wielu warstw kordu, ułożonych pod różnymi kątami w zależności od rodzaju konstrukcji opony. Kord może być wykonany z poliamidu, poliestru, stali, wiskozy i włókna szklanego.

Opasanie jest to warstwa (lub częściej warstwy) kordu ułożona obwodowo, wykonana z możliwie jak najbardziej nierozciągliwego materiału. Jej zadaniem jest usztywnienie czoła opony i zapobiegnięcie jego deformacjom pod wpływem działających sił.

Stopka (inaczej kołnierz) to część opony stykająca się z obręczą (inaczej zwaną też felgą). Biegnące obwodowo druty wzmacniające utrzymują oponę na feldze, natomiast odpowiednie ukształtowanie stopki zapewnia równe przyleganie opony do obręczy, a w oponach bezdętkowych także uszczelnienie. W niektórych konstrukcjach opon wzmocnienie to wykonuje się z kewlaru [3].



Rysunek 1. Budowa opony [4]

W zagospodarowaniu zużytych oponami istnieją trzy zasadnicze kierunki:

- przedłużanie czasu użytkowania opon poprzez bieżnikowanie i zwiększanie trwałości,
- recykling materiałowy – skupia się na przetworzeniu (mechanicznym, chemicznym lub energetycznym) zużytych opon do postaci surowców gotowych do ponownego zagospodarowania i wytworzeniu z nich nowych produktów,
- stosowanie opon jako paliwa rozumiane jako odzysk energetyczny [5].

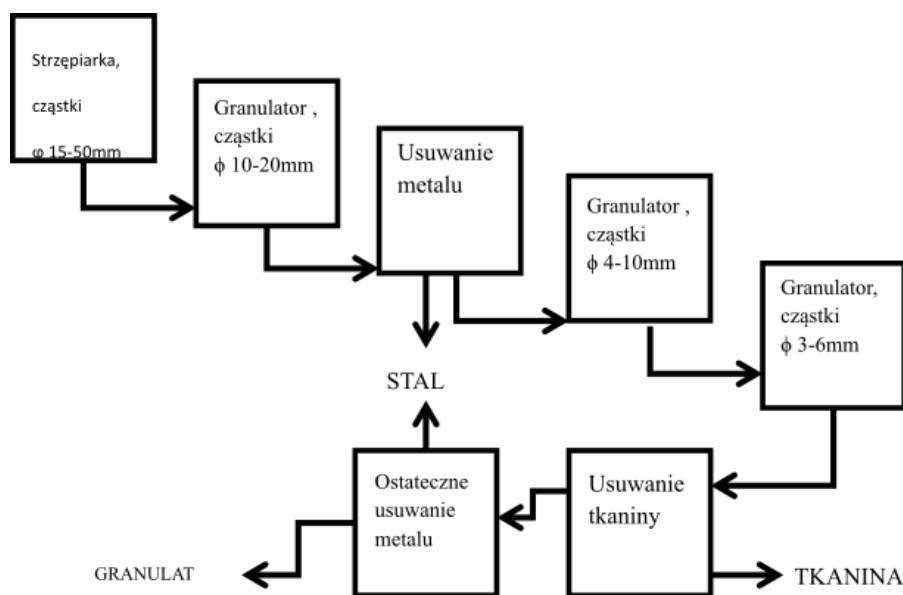
2.1. Odzysk materiałowy

Recykling materiałowy opon w Polsce ma około 15% udział w ogólnym tonażu odzysku ogumienia. Opona jest produktem wielomateriałowym. Do jej produkcji poza mieszanką kauczuków naturalnych i syntetycznych potrzeba nierozciągliwych włókien (kordów) oraz drutów wzmacniających konstrukcję

i utrzymujących kształt opony. Wymagana przez bezpieczeństwo jazdy trwałość produktu jest jednocześnie przyczyną utrudnienia odzyskiwania materiałów, z których wyprodukowano opony. Recykling materiałowy wymaga pozyskania z opon składników, które posłużyły do ich produkcji [5].

Proces recyklingu opon można podzielić na kilka etapów. W pierwszej fazie należy opony pociąć, rozpuścić lub rozdrobnić. Uzyskiwana w ten sposób guma jest dalej rozdrabniana i podlega obróbce temperaturowej. W mechanicznym procesie rozdrabniania uzyskuje się różnej gradacji cząsteczki gumy: pył gumowy, miał gumowy, granulaty bądź grysy. Nie wliczając gumy, uzyskuje się również stal oraz odpady tekstylne. Należy podkreślić, że ten proces jest bardzo energochłonny (ok. 125 kWh / 1 tonę opon) i że towarzyszy mu duża emisja hałasu [5].

Wstępnie pocięte opony rozdrabniane są za pomocą specjalnych młynów, granulatów lub walcarek. Granulat ma nieregularny kształt i postrzępioną powierzchnię. Schemat linii do rozdrabniania przedstawiono na rys. 2.



Rysunek 2. Schemat linii do rozdrabniania w temperaturze otoczenia
[Opracowanie własne na podstawie [1]]

2.2. Odzysk energetyczny

Z wielu metod utylizacji zużytych opon najczęściej uwagi poświęca się pirolizie gumy, która może być rozumiana jako termiczny rozkład usieciowanego elastomeru bez dostępu tlenu. W wyniku wielu złożonych reakcji chemicznych powstają produkty gazowe jak: węglowodory alifatyczne, siarkowodor, wodór, ciekłe :węglowodory aromatyczne i stałe: żwęgłona pozostałość, popiół oraz stal. Proces pirolizy odbywa się w zakresie temperatur 450-750°C. Pirolizie poddaje się opony rozdrobnione [2].

Gaz oraz oleje otrzymywane jako produkt pirolizy można wykorzystywać do opalania, a pozostałość zwaną sadzą pirolityczną, po uszlachetnieniu jako pigment zastawować w powłokach malarskich, lakierach, termoplastach.

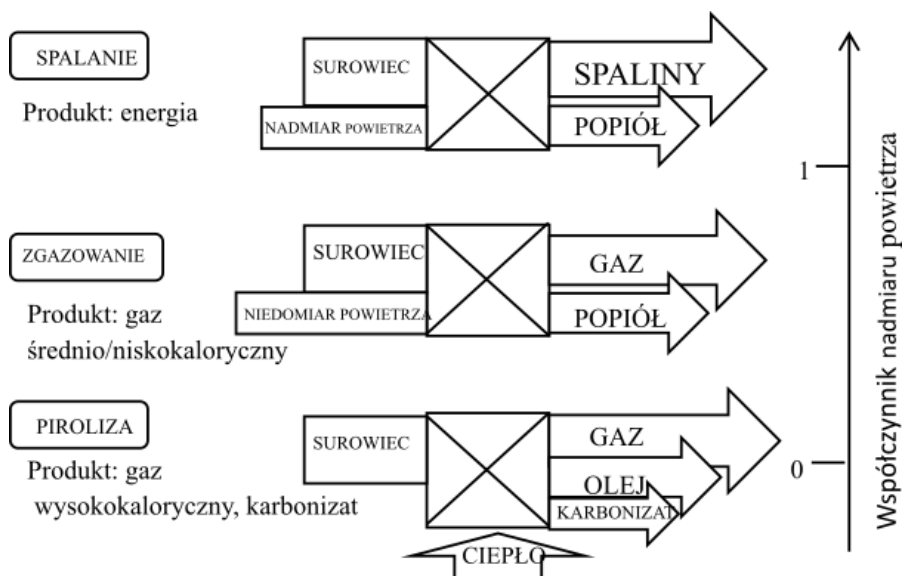
Wartość opałowa gumy jest zbliżona do wartości opałowej węgla. Prowadzony jest ciągły monitoring poprawności przebiegu procesów spalania i emisji do atmosfery związków chemicznych takich jak dwutlenek siarki, dwutlenek węgla, tlenki azotu i inne. Zastosowanie opon jako paliwa w produkcji cementu ma dodatkowy atut w postaci bezodpadowej metody zagospodarowania dużych ilości odpadów [1].

3. Piroliza

Procesy konwersji pośredniej paliw można podzielić na:

- procesy pirolityczne, w których zasadniczym czynnikiem zachodzących przemian jest ciepło doprowadzone do przetwarzanego paliwa,
- procesy oksydacyjne, w których czynnikiem głównym jest powodującym przemianę paliwa jest tlen wolny, jak związany chemicznie,
- procesy hydrogenacyjne, w których głównym czynnikiem powodującym przemianę paliwa jest wodór.

Metody przekształcania odpadów obejmują ich spalanie, zgazowanie oraz pirolizę. Zasadniczą cechą pirolizy odpadów jest konieczność doprowadzania ciepła do procesu w celu podtrzymania konwersji paliwa, ponadto proces ten przebiega bez konieczności podawania powietrza [6]. Na rys. 9 przedstawiono charakterystykę procesów spalania, zgazowania i pirolizy a na rys. 10 podział procesów konwersji paliw.



Rysunek 3. Charakterystyka procesów spalania, zgazowania i pirolizy
[Opracowanie własne na podstawie [6]].

Można przyjąć, że piroliza to proces degradacji cząsteczki związku chemicznego pod wpływem dostatecznie wysokiej temperatury w środowisku beztlenowym, jest to zatem konwersja cieplna paliw w układzie zamkniętym, bez doprowadzania dodatkowych substratów z zewnątrz (przede wszystkim tlenu), których obecność wpływa na uzyskiwane produkty.

Zależnie od temperatury procesu, można rozróżnić pirolizę niskotemperaturową- w przypadku przerobu paliw węglowych inaczej nazywaną wytlenianiem (zakres temperatur jakie są stosowane mieści się w przedziale 450°C do 700°C) oraz wysokotemperaturową- nazywaną koksowaniem (ok. 900°C do 1000°C). W przypadku rozkładu paliw stałych nazywa się to odgazowaniem, a w przypadku paliw ciekłych- krakowaniem. Możemy jeszcze wyróżnić pirolizę szybką oraz powolną.

Produkty które są uzyskiwane w efekcie pirolizy paliw, są wyłącznie wynikiem termicznej destrukcji wsadu i wtórnych reakcji zachodzących pomiędzy związkami chemicznymi powstałymi w trakcie rozpadu surowca.

Produktami pirolizy substancji organicznych są najczęściej:

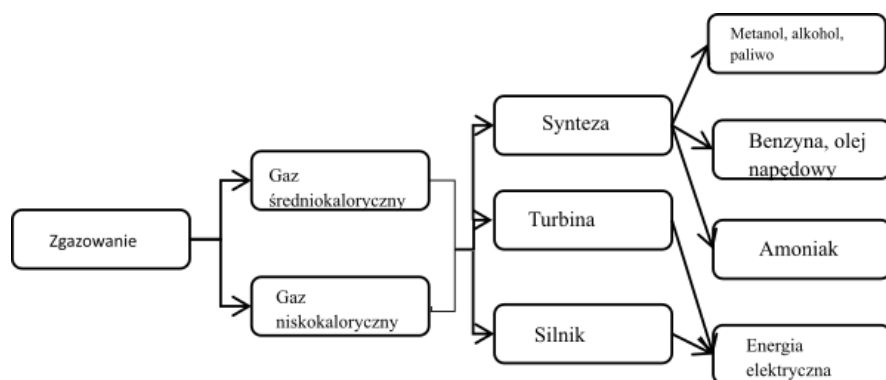
- gaz pirolityczny, zawierający zwykle CO_2 , CO , CH_4 , C_nH_m , H_2 , H_2S , pył oraz inne śladowe zanieczyszczenia,
- frakcja ciekła, wodno-smołowo-olejowa,
- karbonizat, zawierający również składniki nieorganiczne wsadu poddawanego przeróbce.

Właściwości fizyko-chemiczne oleju popirolitycznego pod kątem zastosowania jako paliwa, pod względem zawartości siarki, istotnie odbiega od wymagań stawianym lekkim olejom opałowym (tab.1). Duża zawartość siarki jest następstwem sposobu otrzymywania wyrobów gumowych (wulkanizacja systemem siarkowym). Korzystną cechą oleju popirolitycznego jest wyższa temperatura zapłonu, co wpływa korzystnie na bezpieczeństwo magazynowania[1].

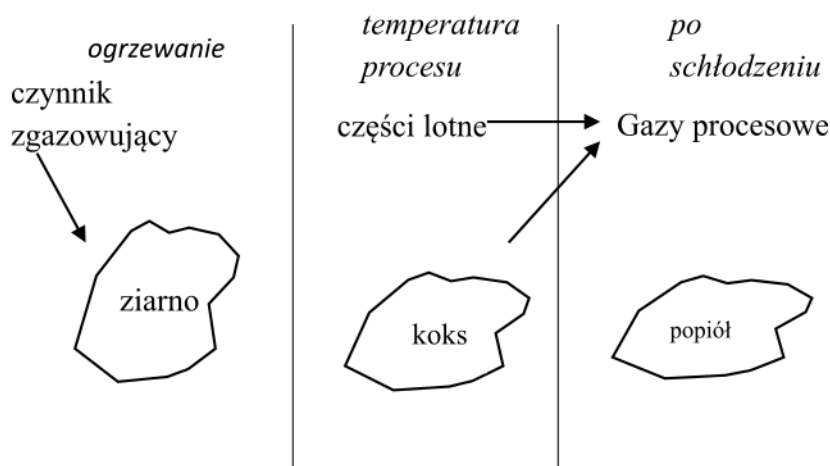
4. Procesy zgazowania

Zgazowanie jest to termin inżynierii chemicznej dotyczący zabiegów technologicznych mających na celu zamianę ciała stałego na gaz. Proces zgazowania może być prowadzony jako: wstępny etap przed procesem spalania lub jako proces wytwarzający surowce, substraty do dalszej produkcji chemicznej. Schemat pokazujący sposoby wykorzystania gazu z procesu zgazowania przedstawiono na rys 4.

Zgazowanie paliwa lub tzw. gazyfikacja paliwa jest procesem przekształcania paliwa stałego w paliwo gazowe. Zgazowanie przeprowadzane jest poprzez oddziaływanie tlenu (lub powietrza) i pary wodnej na paliwo stałe, zamknięte w generatorze.



Rysunek 4. Sposoby wykorzystania gazu ze zgazowania [Opracowanie własne na podstawie [6]]



Rysunek 5. Przebieg zgazowania pojedynczego ziarna substancji odpadowej [Opracowanie własne na podstawie [6]]

Podobnie jak podczas procesów pirolizy zgazowanie następuje w podwyższonej temperaturze, ale wprowadzony gazowy czynnik reaguje z gazami pirolitycznymi oraz karbonizatem, sprawiając, że palnymi produktami procesu są tylko gazy procesowe, natomiast pozostałość jest substancją mineralną. Zwrócić należy uwagę, że proces zgazowania zachodzi na powierzchni ziaren – granicy faz stałej i gazowej – a reakcje chemiczne są odwracalne, w odróżnieniu od pirolizy zachodzącej w całej masie substancji stałej, poprzez reakcje nieodwracalne (rys. 5). Podobieństwo pomiędzy zgazowaniem węgla a odpadami jest pod wieloma względami identyczne [6].

4.1. Reakcje procesu zgazowania

Przeprowadzanie procesu zgazowania może być realizowane poprzez:

- częściowe spalanie w powietrzu bądź tlenie,
- reakcje z parą wodną; reakcje z wodorem; reakcje z dwutlenkiem węgla.

Zgazowanie w powietrzu jest najczęściej stosowane ze względu na koszty. Proces spalania prowadzony jest w dolnej strefie reaktora, powstające w wyniku spalania gorące spaliny, zawierające dwutlenek węgla, przepływając przez pozostałą część wsadu dostarczają ciepło do dalszych reakcji oraz są czynnikiem zgazowującym. Dokonując bilansu agregatu zgazowującego, jest to spalanie z dużym niedomiarem powietrza, a czynnikiem zgazowującym jest powietrze dostarczane do strefy spalania. Podczas procesu zgazowywania można zaobserwować występowanie zarówno reakcji egzotermicznych jak i endotermicznych. Reakcje egzotermiczne powodować będą wzrost temperatury w reaktorze, natomiast reakcje endotermiczne powodować spadek temperatury[6].

5. Zakres badań

Przedmiotem były wstępne badania możliwości termicznego oczyszczania kordu z zanieczyszczeń gumowych na drodze pirolizy lub zgazowania.

Jako cel badań przyjęto określenie wpływu wybranych parametrów procesowych tj. temperatury, czasu procesu jak i składu stosowanej atmosfery na efektywność analizowanego procesu.

6. Badania własne

6.1. Metodyka badań

Badania prowadzono na kordzie pochodzącym z przemysłowego recyklingu. Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego oraz na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych, zdecydowano się na prowadzenie termicznego procesu oczyszczania kordu na drodze zgazowania. Przed przystąpieniem do badań przygotowywano próbki kordu o zbliżonej masie. W pierwszej kolejności ważono pusty tygiel, naważono próbkę kordu a po procesie termicznego oczyszczania ważono tygiel z próbką. Różnica masy tygla po procesie i pustego była masą pozostałego kordu po procesie termicznego oczyszczania. Tygiel z naważoną próbką kordu umieszczano w piecu, zamykano jego pokrywę, a następnie wprowadzano lancę poprzez którą podawany był gaz do procesu. Po nagrzewania pieca do zadanej temperatury uruchamiano analizę gazu. Próbkę przetrzymywano w piecu przez 90 minut. Badania prowadzono dla ustalonych parametrów procesowych, zestawionych w tabeli 2.

Tabela 1. Zestawienie parametrów procesowych prowadzonych eksperymentów

	parametr procesowy	Temperatura prowadzenia procesu		
1	Powietrze 21% O ₂	400°C	600°C	800°C
2	Powietrze 40% O ₂	400°C	600°C	800°C
3	Powietrze 21% O ₂ + wstrzyk pary wodnej p _n =3bar _g	400°C	600°C	800°C
4	Powietrze 40% O ₂ + wstrzyk pary wodnej p _n =3bar _g	400°C	600°C	800°C
5	Czas pomiaru	90 min.		
6	Wtrysk pary	w odstępach 5 min., przez 1-2 sek.		
7	Przepływ czynnika zgazowującego	/h		

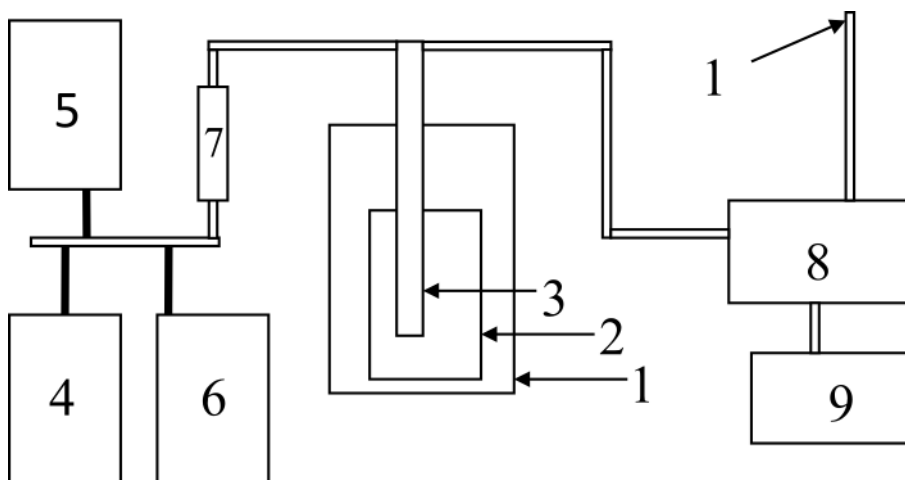
Źródło: [Opracowanie własne]

6.2. Opis stanowiska badawczego

Stanowisko badawcze przedstawiono schematycznie na rys. 6 oraz na zdjęciu rys. 15. Stanowisko składało się z:

- pieca PRC 100x200/150MV o mocy znamionowej 3,0kW, pracującego w zakresie temperatur 400-1500 °C – poz. 1,
- tygła – poz. 2,
- lancy doprowadzającej mieszanke zgazowującą – poz. 3,
- parownicy Comel , model L5, parametry pary p_n=3,0 bar_g – poz. 4,
- butli z tlenem – poz. 5,
- kompresora firmy LEMMATEC wraz z ciśnieniowym zbiornikiem buforowym o pojemności 24 dm³ i ciśnieniu roboczym 8 bar_g – poz. 6,
- przepływomierza – poz. 7,
- analizatora składu gazu składający się z dwóch pracujących równolegle urządzeń: Gasmet™ DX4000 firmy Gasmet Technologies Inc. oraz OXYMAT61 firmy Siemens. Gasmet™ DX4000 (analizator spektroskopowy). Cały układ pomiarowy, składający się z toru poboru gazu jak i celi pomiarowej, pracuje w termostатовanej temperaturze wynoszącej 180°C. Temperatura ta gwarantuje, iż składniki gazu mierzonego pozostają w fazie gazowej podczas pomiaru. OXYMAT61 wykorzystywany jest do pomiaru stężenia tlenu w spalinach - poz. 8. Obydwa urządzenia podłączone są do komputera, w którym wyniki są archiwizowane i przetwarzane przy pomocy oprogramowania Calcmat™Standard, wersja 11.117 – poz. 9,

- odprowadzenia spalin – poz. 10.



Rysunek 6. Schemat stanowiska badawczego: 1 – piec, 2 – tygiel, 3 – lanca do podawania gazu, 4 – parownica, 5 – butla tlenowa, 6 – kompresor, 7 – przepływomierz, 8 – analizator gazów, 9 – komputer, 10 – wylot spalin [Opracowanie własne]



Rysunek 7. Zdjęcie stanowiska badawczego.

7. Wyniki badań

Karty pomiarowe z przeprowadzonych badań przedstawiono w tabelach 2-4 odpowiednio dla temperatury procesu 400, 600 i 800°C. Wyniki analizy składu gazu uzyskane podczas próby 600°C/ 21%O₂/ para przedstawiono graficznie na rys. 3.

W tabeli 6 zestawiono zdjęcia próbek po procesie zgazowania.

Tabela 2. Karta pomiarowa dla badań w temperaturze 400 °C

Nr próbki	1	2	3	4
Parametr				
Temperatura [°C]	400			
Przepływ gazu [l/h]	10	30	30	30
Zawartość O ₂ w gazie [%]	21	21	40	40
Wtrysk pary [sek./min. odstępu]	-	2/5	-	2/5
Masa tygla przed próbą m _{t0} [g]	426,28	426,33	414,08	405,80
Masa kordu przed próbą m _{k0} [g]	142,78	142,90	140,41	142,05
Masa tygla z kordem po próbie m _{t1} [g]	567,07	566,43	551,13	547,40
Masa kordu po próbie m _{k1} [g]	140,79	140,1	137,05	139,6
Ubytek masy kordu [g]	-1,99	-2,8	-3,36	-2,45

Źródło: [Opracowanie własne]

Tabela 3. Karta pomiarowa dla badań w temperaturze 600 °C

Nr próbki	5	6	7	8
Parametr				
Temperatura [°C]	600			
Przepływ gazu [l/h]	10	30	30	30
Zawartość O ₂ w gazie [%]	21	21	40	40
Wtrysk pary [sek./min. odstępu]	-	2/5	-	2/5
Masa tygla przed próbą m _{t0} [g]	426,30	426,45	426,29	407,81
Masa kordu przed próbą m _{k0} [g]	145,70	142,97	141,88	143,79
Masa tygla z kordem po próbie m _{t1} [g]	569,11	566,59	564,94	549,15
Masa kordu po próbie m _{k1} [g]	142,81	140,14	138,65	141,34
Ubytek masy kordu [g]	-2,89	-2,83	-3,23	-2,45

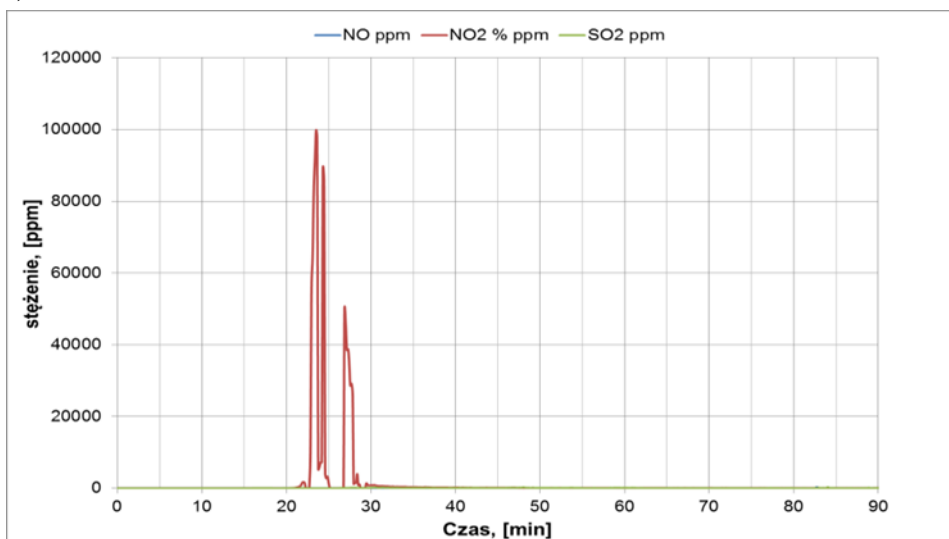
Źródło: [Opracowanie własne]

Tabela 4. Karta pomiarowa dla badań w temperaturze 800 °C

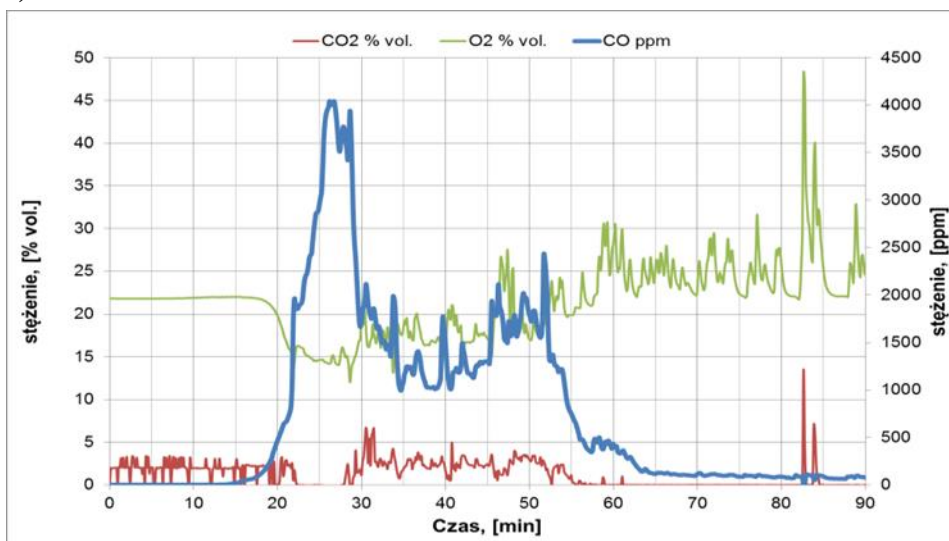
Nr próbki	9	10	11	12
Parametr				
Temperatura [°C]	800			
Przepływ gazu [l/h]	10	30	30	30
Zawartość O ₂ w gazie [%]	21	21	40	40
Wtrysk pary [sek./min. odstępu]	-	2/5	-	2/5
Masa tygla przed próbą m _{t0} [g]	426,23	407,78	414,32	426,33
Masa kordu przed próbą m _{k0} [g]	135,51	142,5	143,20	142,90
Masa tygla z kordem po próbie m _{t1} [g]	566,10	559,72	566	583,65
Masa kordu po próbie m _{k1} [g]	139,87	151,94	151,68	157,32
Różnica masy kordu [g]	+4,36	+9,44	+8,48	+14,99

Źródło: [Opracowanie własne]

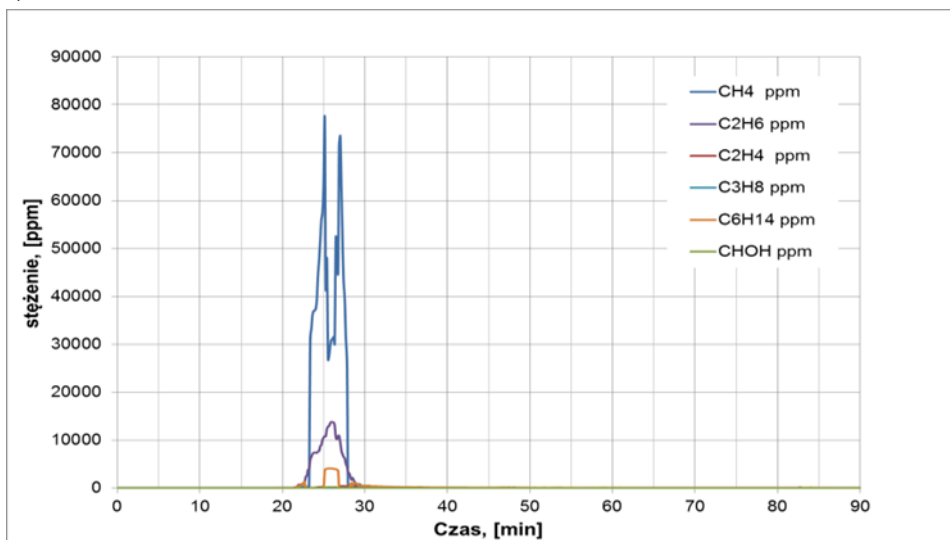
a)



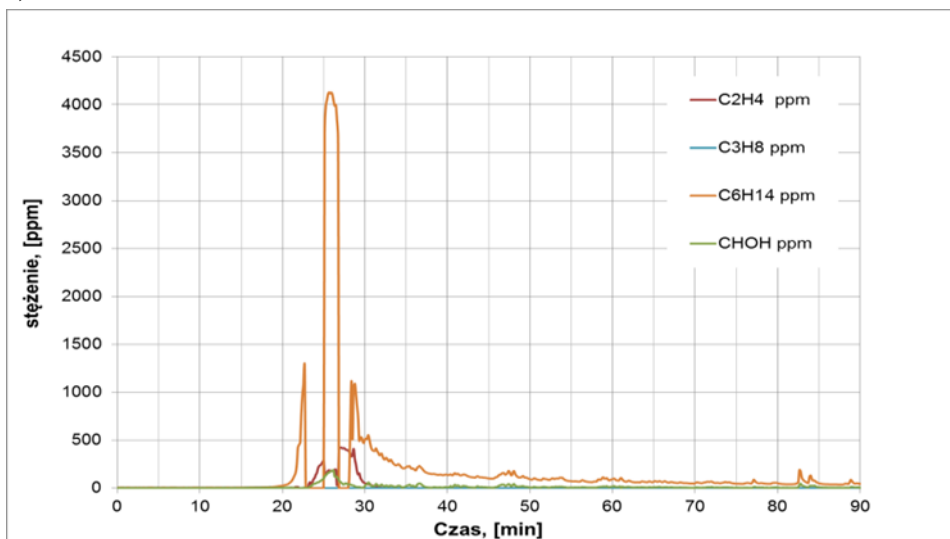
b)



c)



d)



Rysunek 3. Zmiany stężenia składników gazowych uzyskane dla próby 600°C/ 21%O₂/ para, a) O₂,CO₂,CO b) NO_x,SO₂ c), d) węglowodory [Opracowanie własne]

Tabela 5. Zdjęcia kordu po procesie zgazowania

Próba	Temperatura [°C]		
	400	600	800
Powietrze 21% O ₂			
Powietrze 40% O ₂			
Powietrze 21% O ₂ + wstrzyk pary wodnej p _n =3bar _g			
Powietrze 40% O ₂ + wstrzyk pary wodnej p _n =3bar _g			

Źródło: [Opracowanie własne]

8. Podsumowanie

W ramach badań przeprowadzono 12 procesów oczyszczania kordu z wykorzystaniem procesu zgazowania. Badania zrealizowano dla temperatur 400, 600 i 800 °C. Jako gaz zgazowujący stosowano powietrze, powietrze wzbogacone do 40% O₂ oraz stosowano wstrzyk pary wodnej o ciśnieniu nasycenia p_n=4 bary.

Analizując otrzymane wyniki można zauważyć, że:

- ubytek masy, dla badań w temperaturze 400 i 600 °C był zbliżony i wynosił około 2%. Natomiast w przypadku procesu prowadzonego w temperaturze 800 °C nastąpił przyrost masy badanej próbki od około 3,2% do 12 %. Związane to może być z wystąpieniem silnego utleniania w podwyższonej temperaturze, na co wskazuje wzrost masy w stosunku

do samego powietrza dla przypadków podwyższenia zawartości tlenu i wstrzykiwaniu pary wodnej. Para wodna w tych warunkach ulega rozkładowi do H^+ i OH^- co przyczynia się do katalitycznego katalizowania szeregu reakcji utleniania i redukcji. Analizując zdjęcia próbek po procesie zgazowania, zestawione w tabeli 5, można zauważyć ciemniejszy, grafitowy odcień próbek w stosunku do próbek w 400 i 600°C co wskazuje na pokryciu się powierzchni drutu tlenkami,

- proces oczyszczania najefektywniej, zarówno pod względem czasu trwania jak i składu gazu, przebiega dla procesu prowadzonego w temperaturze 600 i 800 °C. Dodatkowo wzbogacenie gazu poprzez wstrzyk pary wodnej przyczynia się do powstawania bogatszego gazu, który może zostać wykorzystany jak gaz palny wpływając na poprawę ekonomiki procesu oczyszczania.

W przypadku eksperymentów prowadzonych w temperaturze 400°C, proces zgazowania rozpoczyna się później w około 40 minucie i trwa nawet powyżej 90 minut. Wzbogacenie gazu w tlen oraz w tlen i zastosowanie wstrzyku pary skracało proces do około 60 minut. Ponadto, otrzymywany gaz jest uboższy w gazowe składniki energetyczne co przy zbliżonym ubytku masy próbki, w stosunku do próbek w 600°C świadczyć może o odgazowaniu węglowodorów wyższych, które nie były analizowane. Jest to niekorzystne z punktu prowadzenia procesu i występowanie cięższych węglowodorów może przyczynić się do ich kondensacji a następnie do ich deponowania się w różnych częściach instalacji co przyczyni się do jej zarastania i stwarza ryzyko pożarów.

Na podstawie przeprowadzonych badań, można stwierdzić, że proces oczyszczania kordu optymalnie jest prowadzić w temperaturze 600°C w powietrzu stosując wtrysk pary, a powstające gazy kierować do komory spalania.

Literatura

1. Jan Gronowicz, Teresa Kubiak .Politechnika Poznańska, Poznań Recykling zużytych opon samochodowych.
2. <http://www.piolizaopon.pl/> (dostęp 1.06.2017).
3. https://pl.wikipedia.org/wiki/Opona_pneumatyczna#Budowa_opony (dostęp 1.06.2017).
4. <http://www.oponeo.pl/artukul/budowa-opon-funkcje-poszczegolnych-elementow> (dostęp 1.06.2017).
5. <http://utyliczacjaopon.pl/Zagospodarowanie-i-utyliczacja-opon> (dostęp 1.06.2017).
6. Procesy termiczne utylizacji odpadów / Jan Nadziakiewicz, Krzysztof Waclawiak, Sławomir Stelmach. - Wyd. 2 popr. i uzup. - Gliwice : Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2012.

Termiczne oczyszczanie odpadów kordu z zanieczyszczeń organicznych

Słowa kluczowe: zgazowanie, kord, opona, odpady, piroliza

Streszczenie: Przedmiotem pracy jest badanie pirolizy kordu pod względem zawartości zanieczyszczeń organicznych. Celem pracy jest wpłynięcie na parametry procesu, takie jak temperatura i czas na stopień oczyszczenia kordu.

Thermal treatment of cord waste from organic impurities

Keywords: It is the same as Polish keywords above

Abstract: The subject of work is the pyrolytic test of cord in terms of the content of organic pollutants. The purpose of the work is to influence the process parameters such as the temperature and time of the degree of purge of the cord.

Barbara Balon¹

Wpływ logistyki wewnątrzzakładowej na jakość wyrobu

1. Wstęp

Transport, określa się jako zespół czynności polegających na przemieszczaniu w czasie i przestrzeni materiałów przy użyciu odpowiednich środków technicznych. Logistyka wewnątrzzakładowa stanowi nieodłączny element systemu produkcyjnego.

Proces wykonania produktu wiąże się z zastosowaniem operacji transportowych, poczynsz od dostarczenia materiałów do przedsiębiorstwa, poprzez transport na terenie zakładu, skończywszy na dystrybucji wyrobów gotowych do klienta. Najogólniej transport można podzielić na [1,3]:

- transport zewnętrzny (daleki),
- transport wewnętrzny (bliski).

Do logistyki wewnątrzzakładowej na terenie przedsiębiorstwa zaliczyć należy m.in. [2]:

- identyfikację potrzeb materiałowych i miejsca ich występowania,
- określenie wielkości zamówień materiałowych i produkcyjnych,
- udzielenie bieżącej informacja nt. przebiegu produkcji,
- integrację przepływów informacji i materiałów,
- synchronizację z programem produkcji wszystkich dyspozycji materiałowych,
- dostosowanie zapasów materiałowych do zapotrzebowania produkcyjnego,
- optymalizację czasu reakcji na zmianę planu produkcji.

Aby system transportu wewnętrznego wypełniał zamierzone cele, przy jego tworzeniu należy zwrócić uwagę na następujące cechy [2]:

- prawidłowe dostosowanie środka transportowego do rodzaju ładunku,
- właściwy sposób użytkowania środków technicznych,
- właściwy sposób organizacji, zarządzania i kontroli transportu wewnętrznego,
- zastosowanie odpowiedniej technologii składowania ładunków,
- zastosowanie odpowiedniej technologii przetwarzania informacji.

Celem niniejszego artykułu jest analiza niezgodności w procesie logistyki wewnątrzzakładowej w ujęciu kosztowym i zobrazowanie wielkości strat

¹ Barbara.Balon@polsl.pl, Instytut Automatyzacji Procesów Technologicznych i Zintegrowanych Systemów Wytwarzania, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://www.polsl.pl/>

przedsiębiorstwa, które ponosi w skutek nieprawidłowości w procesie logistyki wewnątrzzakładowej. Badania przeprowadzone zostały w przedsiębiorstwie branży motoryzacyjnej. Artykuł powstał na podstawie pracy dyplomowej magisterskiej.

2. Badania i metodologia badań

Przedmiotem analizy były komponenty składowe układu kierowniczego ze wspomaganiem elektrycznym. Przeprowadzono badania w przedsiębiorstwie branży motoryzacyjnej, w którym przez okres jednego miesiąca (marzec 2017 r.) badano różne czynniki związane z transportem wewnętrznym: nieprawidłowości w transporcie komponentów na stanowisko montażu oraz zestawiono koszty do ilości uszkodzonych części, tak, aby zobrazować wielkość strat finansowych przedsiębiorstwa oraz procentowy udział uszkodzeń do całości produkcji rocznej.

Posłużono się do tego celu analizą Pareto – Lorentza. W tabeli 1 przedstawiono analizę najczęstszych przyczyn powstałych wad na jednym z wydziałów przedsiębiorstwa. Na rys. 1 przy pomocy wykresu zobrazowano wyniki analizy dot. najczęstszych przyczyn wad.

Najczęstszymi przyczynami powstawania uszkodzeń były:

- upadek z wózka,
- uszkodzenie komponentów przy regulacji prasy,
- nieprawidłowe ułożenie części na buforze,
- ułożenie zbyt dużej ilości elementów na stojak,
- błędne zawieszenie części na hak.

Rys. 2 przedstawia ilość uszkodzonych komponentów w marcu 2017 roku oraz ich odniesienie do skumulowanej wartości (zaznaczonej linią na wykresie). Analizowano następujące komponenty:

- Controller,
- Motor,
- Pinion steering,
- Housing rack,
- Housing assist,
- Upper rotor,
- Blank asm worm gear.

Szczegółową analizę dotyczącą strat przedsiębiorstwa [w PLN] spowodowanych uszkodzeniem komponentów (controller, motor, pinion steering, housing rack, housing assist, upper rotor, blank asm worm gear) podano w tab. 2, a analizę Pareto-Lorentza strat przedstawiono na wykresie (rys. 2).

Straty przedsiębiorstwa, przy produkcji rocznej 100 tys. sztuk układów kierowniczych wynoszą: 376 szt. – miesięcznie, 4512 szt. – rocznie; 47135 PLN – miesięcznie, 565500 PLN – rocznie, co daje: 4,5 % wadliwych produktów w skali rocznej.

Rys. 3 przedstawia koszty wad, które ponosi przedsiębiorstwo w skutek nieprawidłowości podczas logistyki wewnątrzzakładowej. Rys. 4 obrazuje zestawienie kosztów elementów strat spowodowanych uszkodzeniami do całkowitych strat poniesionych przez przedsiębiorstwo w wyniku uszkodzeń komponentów.

Szczegółową analizę dotyczącą strat przedsiębiorstwa [w PLN] spowodowanych uszkodzeniem komponentów (controller, motor, pinion steering, housing rack, housing assist, upper rotor, blank asm worm gear) podano w tab. 2, a analizę Pareto-Lorentza strat przedstawiono na wykresie (rys. 2).

Tabela 1. Analiza dot. najczęstszych przyczyn wad na wydziale obróbki

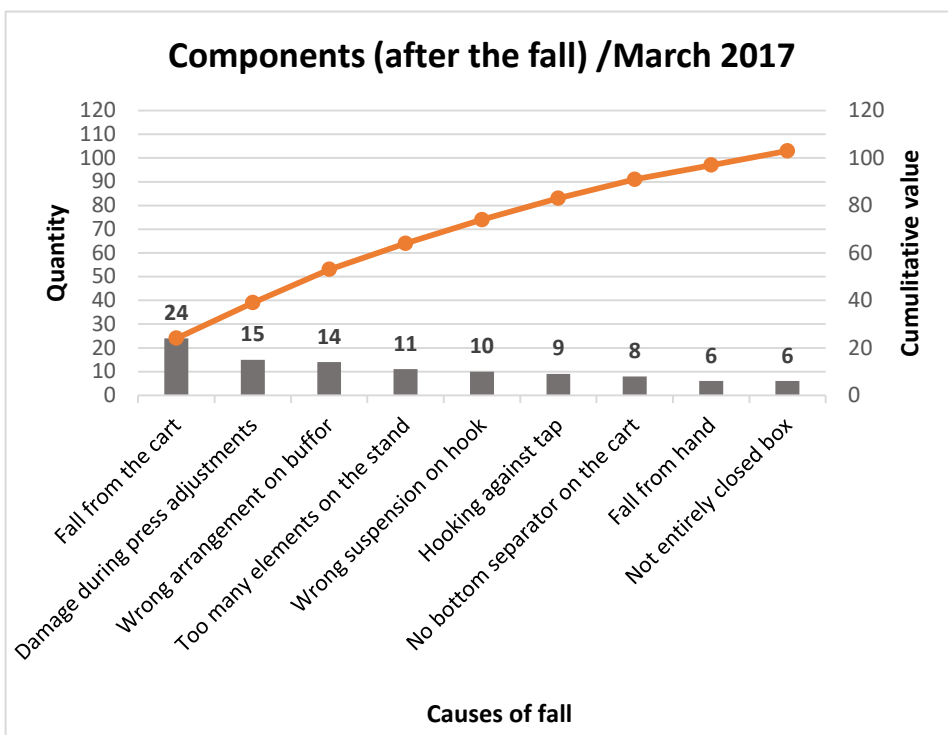
Przyczyna wady	Ilość części po upadku [szt]	Ilość skumulowana [szt]	100 [%]
Upadek z wózka	24	24	23,3
Uszkodzenie przy regulacji prasy	15	39	37,9
Złe ułożenie na buforze	14	53	51,5
Zbyt dużo elementów na stojaku	11	64	62,1
Złe zawieszenie na hak	10	74	71,8
Zahaczenie o zaczep	9	83	80,6
Brak dolnej przekładki	8	91	88,3
Wyślizgnięcie z dłoni	6	97	94,2
Niedomknięty karton	6	103	100

Źródło: [Opracowanie własne]

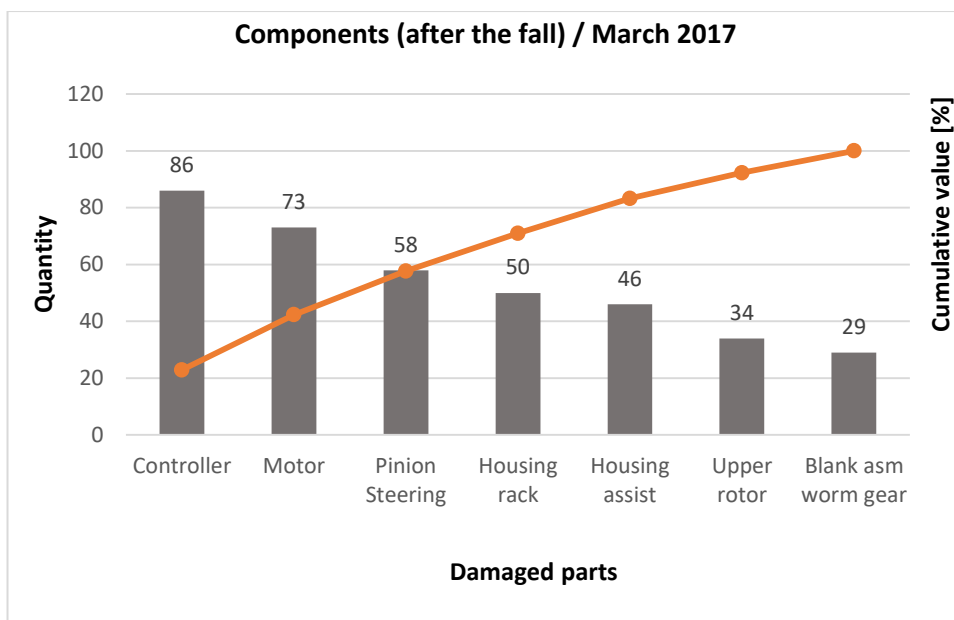
Straty przedsiębiorstwa, przy produkcji rocznej 100 tys. sztuk układów kierowniczych wynoszą: 376 szt. – miesięcznie, 4512 szt. – rocznie; 47135 PLN – miesięcznie, 565500 PLN – rocznie, co daje: 4,5 % wadliwych produktów w skali rocznej.

Rys. 3 przedstawia koszty wad, które ponosi przedsiębiorstwo w skutek nieprawidłowości podczas logistyki wewnątrzzakładowej. Rys. 4 obrazuje zestawienie kosztów elementów strat spowodowanych uszkodzeniami do

całkowitych strat poniesionych przez przedsiębiorstwo w wyniku uszkodzeń komponentów.



Rysunek 1. Analiza dot. najczęstszych przyczyn wad na wydziale obróbki [Opracowanie własne]



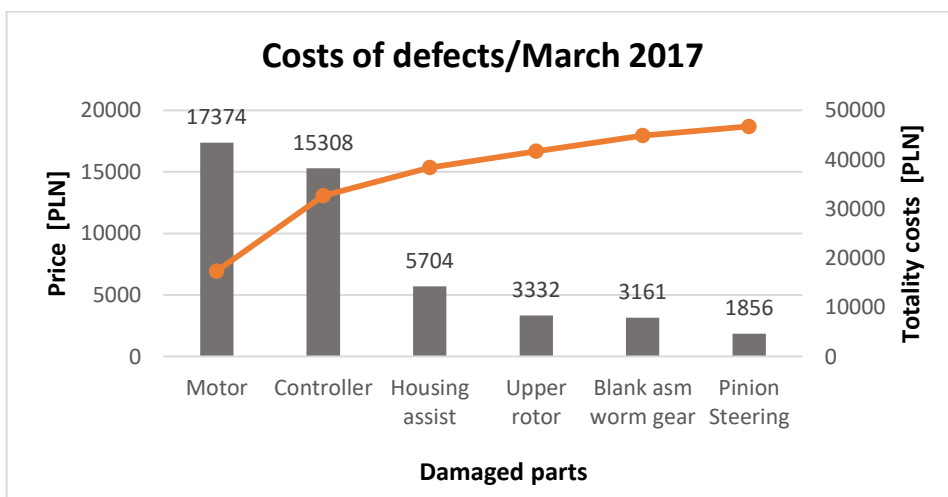
Rysunek 2. Analiza Pareto-Lorentza. Zestawienie liczbowe uszkodzeń w marcu 2017 r.
[Opracowanie własne]

Tabela 2. Analiza Pareto-Lorentza dot. strat [PLN] przedsiębiorstwa spowodowanych uszkodzeniami komponentów [Opracowanie własne]

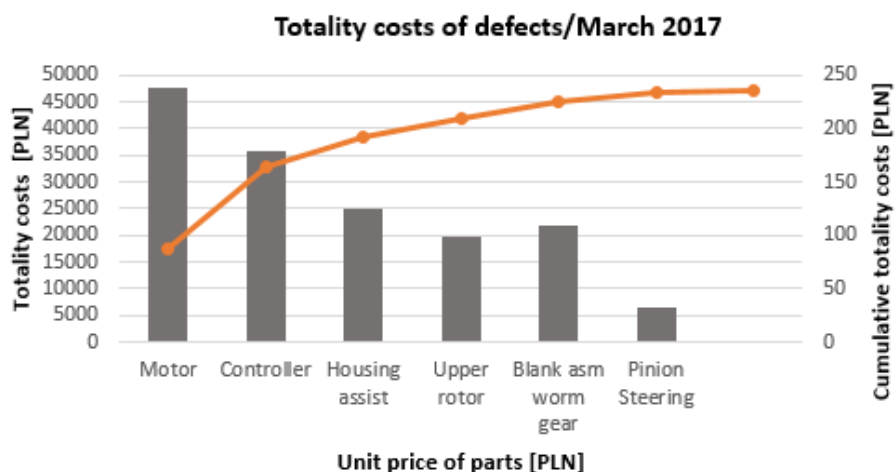
Nazwa elementu	Cena [PLN]	Ilość [szt]	Koszt [PLN]	Suma kosztów [PLN]	Udział względny kosztów [PLN]	Skumulowane udziały [%]
Motor	238	73	17374	17374	36,8	36,8
Controller	178	86	15308	32682	32,5	69,3
Housing assist	124	46	5704	38386	12,3	81,6
Upper rotor	98	34	3332	41718	7	88,6
Blank asm worm gear	109	29	3161	44879	6,7	95,3
Pinion Steering	32	58	1856	46736	3,9	99,2
Housing rack	8	50	400	47135	0,8	100

Suma	787	376	47135		100	
-------------	-----	-----	-------	--	-----	--

Źródło: [Opracowanie własne]



Rysunek 3. Analiza Pareto-Lorentza. Zestawienie kosztowe strat spowodowanych uszkodzeniami w marcu 2017 r. [Opracowanie własne]



Rysunek 4. Analiza Pareto-Lorentza. Zestawienie kosztowe elementów strat spowodowanych uszkodzeniami do całkowitych strat poniesionych przez przedsiębiorstwo w wyniku uszkodzeń komponentów [Opracowanie własne]

3. Znaczenie analizy w jakości wyrobu

Po dokonaniu identyfikacji najistotniejszych dla przedsiębiorstwa wad, kolejnym etapem było poszukanie przyczyn ich zaistnienia. Aby ograniczyć

powstanie wadliwych wyrobów, w celu zwiększenia działań jakościowych, zasugerowano dokonanie następujących czynności:

- zastosować dodatkowe zabezpieczenia do wózków,
- zastosować pojemniki lub przekładki piankowe,
- zwiększyć ostrożność przy transporcie,
- wyposażyć pracowników w rękawice antypoślizgowe,
- zwiększyć częstotliwość kontroli dot. poprawności załadunku komponentów do transportu,
- przeanalizować możliwość wprowadzenia skrzyń lub pudeł transportowych z przegródkami dla każdego gotowego komponentu,
- wprowadzenie szczegółowych instrukcji stanowiskowych zarówno dla pracowników pracujących przy produkcji wyrobu, jak i tych odpowiedzialnych za transport, aby w sposób poprawny potrafili go odebrać, zabezpieczyć i dostarczyć w miejsce docelowe.

4. Wpływ analizy na logistykę wewnątrzzakładową

Po przeanalizowaniu wskazanych przyczyn wystąpienia wad w logistyce wewnątrzzakładowej, w celu ich eliminacji, zaproponowano podjęcie następujących czynności:

- przeanalizować wprowadzenie modyfikacji regałów w wózkach transportowych,
- dokonać analizy zastosowania dodatkowych zabezpieczeń wózka przed możliwością upadku z niego części,
- przeanalizować modyfikację układu ułożenia komponentów na wózkach transportowych,
- przeprowadzenie dodatkowych szkoleń dla pracowników odpowiedzialnych za transport elementów,
- rozważyć możliwość zastosowania transportu linowego, być może odbierającego części ze stanowiska i przetransportowanie je pod sufitem hali do miejsca kolejnej operacji z nią związanej,
- podjąć kroki w optymalizacji zastosowania innych: zmechanizowanych środków transportu o charakterze ciągłym, takich jak np. podajniki taśmowe czy przenośniki paskowe,
- do każdego procesu transportowego sporządzić szczegółową instrukcję załadunku części na wózek oraz instrukcję dotyczącą szczegółowych danych ilościowych transportowanych komponentów,
- przeanalizować możliwości zmiany ścieżek transportowych, tak aby przemieszczanie się nimi było swobodne i, aby były w 100% drożne.

Przeprowadzone badania pozwoliły na uzyskanie wyników identyfikujących przyczyny wadliwych wyrobów. Wykazały, iż najistotniejszym problemem w transporcie wewnątrzzakładowym w wyniku, którego następuje uszkodzenie komponentów jest przetransportowanie części niezgodnie z procedurami obowiązującymi w przedsiębiorstwie. Przyczyną zaistniałych niezgodności

mogły być m.in.: nieuwaga pracowników, brak odpowiednich szkoleń, zła organizacja czasu stanowiskowego.

5. Podsumowanie

Z przeprowadzonej analizy wynika, iż operacje logistyki wewnątrzzakładowej w istotny sposób wpływają na jakość wyrobu. Dla poddanego analizie procesu produkcji układu kierowniczego do uszkodzeń najczęściej dochodzi na wydziale obróbki, na którym transport komponentów odbywa się w całości w sposób ręczny przy wspomaganiu specjalizowanymi wózkami transportowymi.

W skali rocznej uszkodzonych zostaje 3.708 szt. analizowanego wyrobu, co stanowi 3,7 % w całkowitej produkcji. Przeprowadzone analizy pozwoliły określić poziom strat finansowych przedsiębiorstwa spowodowanych uszkodzeniami układu kierowniczego w wyniku błędów związanych z operacjami logistyki wewnątrzzakładowej, wynosi on 639.420,00 PLN (przy produkcji rocznej 100 tysięcy sztuk).

Literatura

1. Szatkowski K., Nowoczesne zarządzanie produkcją. Ujęcie procesowe. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2014.
2. Halusiak S., Uciński J., Transport wewnętrzny. Zagadnienia wybrane. Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2014.
3. Roszak M., Zarządzanie jakością w praktyce inżynierskiej. Open Access Library Volume 1 (31) 2014. Gliwice, 2014.

Wpływ logistyki wewnątrzzakładowej na jakość wyrobu

Słowa kluczowe: logistyka, transport wewnątrzzakładowy, jakość, analiza Pareto-Lorentza

Streszczenie: Niniejszy artykuł dotyczył zagadnienia wpływu logistyki wewnątrzzakładowej na jakość wyrobu produkowanego w przedsiębiorstwie motoryzacyjnym. Dokonano analizy struktury wad oraz wskazano ich przyczyny. Posłużono się analizą Pareto-Lorentza. Przeprowadzona analiza pozwoliła wskazać czynności, które należy podjąć w celu wyeliminowania niepożądanych zjawisk o największej częstotliwości występowania. Wyniki dotyczące jakości procesu transportu wewnątrzzakładowego wykazały, iż należy podjąć działania zapobiegawcze, aby poprzez doskonalenie procesu, zadbać o eliminację wad i jakość wyrobu oraz wpływ operacji logistyki wewnątrzzakładowej na jakość wyrobu.

The impact of internal logistics on product quality

Keywords: logistics, transport in-house, quality, Pareto-Lorentz analysis

Abstract: The article deals with the impact of internal logistics on the quality of the product produced in the automotive company. The structure of the defects was analyzed and their causes indicated. Pareto-Lorentz analysis was used. The analysis made it possible to identify the steps to be taken to eliminate unwanted phenomena with the highest frequency. The quality results of in-house transport have shown that preventive measures need to be taken to improve the process by ensuring that defects are eliminated and that the quality of the product and the impact of in-plant logistics on the quality of the product are improved.

Dominik Rabsztyń¹, Klaudiusz Klarecki²

Wpływ wybranych parametrów przemiennika częstotliwości na pulsację ciśnienia linii tłocznej

1. Wstęp

W układach hydrauliki stacjonarnej zauważalna jest tendencja do zastępowania rozwiązań tradycyjnych z pompą o zmiennej wydajności, mechatronicznym odpowiednikiem o zbliżonej funkcjonalności [1, 9, 11, 12, 13]. Zasilacz hydrauliczny oparty na takiej koncepcji najczęściej zawiera pompę o stałej wydajności napędzaną silnikiem elektrycznym z bezstopniowym nastawianiem prędkości obrotowej. Napęd pompy wporowej z bezstopniową nastawą prędkości obrotowej pozwala tak dobrać wydajność pompy aby uzyskać żądane parametry pracy zasilacza hydraulicznego, a w szczególności wartość natężenia przepływu generowanego strumienia. Tym samym powstaje układ hydrauliczny ze sterowaniem objętościowym, który cechuje się znacznie wyższą sprawnością od układów hydraulicznych ze sterowaniem dławieniowym [2, 3, 10, 14]. Sterowanie falownikowe pozwala nie tylko na płynną zmianę prędkości obrotowej silnika elektrycznego, ale także (z zastosowaniem sterowania wektorowego) na kompensację poślizgu wirnika silnika, wraz ze wzrostem obciążenia. Dzięki temu nie obserwuje się nadmiernego spadku wartości natężenia przepływu wraz ze wzrostem ciśnienia tłoczenia. Można też wyobrazić sobie możliwość kompensowania przecieków w pompie celem utrzymywania stałego natężenia przepływu niezależnie od ciśnienia tłoczenia.

W artykule skupiono się na analizie pulsacji ciśnienia w linii tłocznej [4, 5, 6, 7, 8] w układzie z falownikowym napędem pompy. Postawiono tezę, że przy napędzie pompy od silnika asynchronicznego z przemiennikiem częstotliwości jest możliwe przenoszenie się zniekształceń harmonicznych prądu zasilającego silnik asynchroniczny na pulsację ciśnienia tłoczenia pompy.

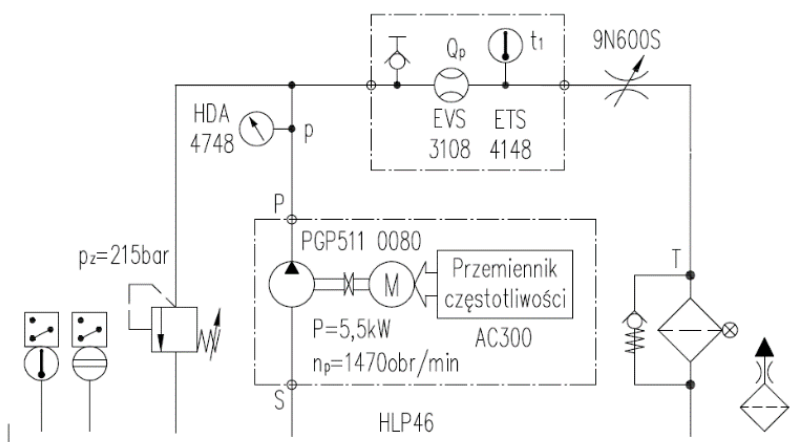
Przeprowadzono także analizę wpływu rodzaju sterowania prędkością w przemienniku częstotliwości (skalarne lub wektorowe) oraz wpływu prędkości obrotowej wału pompy na wydajność oraz pulsację ciśnienia linii tłocznej.

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

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

2. Opis stanowiska pomiarowego

Badania przeprowadzono dla układu z konwencjonalnym napędem silnika elektrycznego oraz z napędem falownikowym. Do zmiennych parametrów należało ciśnienie linii tłocznej przy stałej temperaturze cieczy roboczej ($t=40^{\circ}\text{C}$, olej HLP46), częstotliwość napędu silnika elektrycznego (50Hz) oraz rodzaj sterowania (wektorowy lub skalarny). Ciśnienie nastawiano poprzez dobór oporu hydraulicznego linii tłocznej przy pomocy zaworu dławiącego. Uproszczony schemat stanowiska hydraulicznego pomiarowego przedstawiono na rys. 1. Do napędu silnika elektrycznego zastosowano przetwornicę częstotliwości serii AC300 prod. Parker Hannifin. Układ został dodatkowo wyposażony w czujnik prędkości obrotowej SCRPM prod. Parker Hannifin, zabudowany na wale silnika elektrycznego. Badania przeprowadzone zostały na pompie zębatej o zazębieniu zewnętrznym serii PGP511 0080 prod. Parker Hannifin.



Rysunek. 1. Uproszczony schemat stanowiska pomiarowego [Opracowanie własne]

Częstotliwość próbkowania sygnałów rejestrowanych w trakcie badań eksperymentalnych wynosiła 10kHz. Wartość ciśnienia międzyszczytowego została wyznaczona na podstawie 100ms przedziału czasowego. Do obróbki danych metodą FFT przyjęto 16384 próbek analizowanych w funkcji okna prostokątnego. Wyniki analizy częstotliwościowej uśredniono z trzech okien FFT.

3. Wpływ rodzaju napędu na zmianę prędkości obrotowej wału silnika napędowego

W pierwszej części badań przeprowadzono analizę wpływu sterowania falownikowego (skalarne i wektorowe) na zmianę prędkości obrotowej wału wraz ze wzrostem obciążenia. Wzrost ciśnienia w układzie hydraulicznym

wiąże się z zwiększonym zapotrzebowaniem jednostki wyporowej na moment obrotowy na wale wejściowym.

Wymagany moment obrotowy na wale pompy określa równanie:

$$M_p = \frac{q_p \cdot \Delta p_p}{20 \cdot \pi \cdot \eta_{mhp}} \quad (1)$$

gdzie: M_p – moment obrotowy na wale pompy [Nm], Δp_p – różnica ciśnienia między komorą ssącą, a tłoczną pompy [bar], η_{mhp} – sprawność mechaniczno-hydrauliczna pompy.

Przy założeniu stałej wydajności jednostkowej pompy q_p , pomijając wpływ zmian sprawności mechaniczno-hydraulicznej, moment obrotowy jest zależny przede wszystkim od wartości ciśnienia w komorze tłocznej pompy. W prowadzonych badaniach zmianę oporu hydraulicznego zrealizowano za pomocą nastawy zaworu dławiącego zamontowanego na linii tłocznej badanego układu.

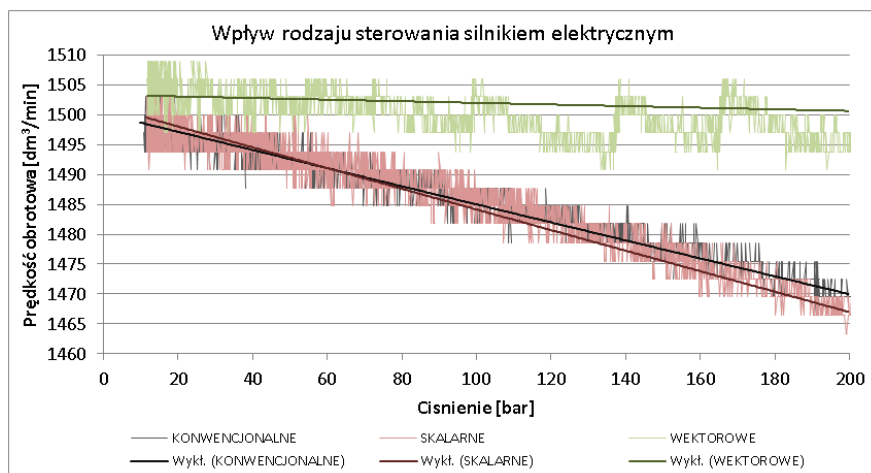
W tab. 1 przedstawiono wybrane wyniki badania wpływu rodzaju sterowania na zmianę prędkości obrotowej wału badanego silnika elektrycznego.

Tabela 1. Wybrane wyniki badań wpływu rodzaju sterowania na zmianę prędkości wału napędowego.

Lp.	Oznaczenie badania	Układ z napędem falownikowym	Rodzaj sterowania	Ciśnienie nominalne p_n [bar]	Prędkość obrotowa wału bez obciążenia n_n [obr/min]	Rzeczywista prędkość obrotowa wału n_p [obr/min]	Spadek prędkości obrotowej n_s [obr/min]	Poślizg silnika elektrycznego
1	PC_50	NIE	brak	50	1500	1494	6	0,40%
2	PC_100			100		1485	15	1,00%
3	PC_150			150		1476	24	1,60%
4	PC_200			200		1470	30	2,00%
5	PF_50_S	TAK	Skalarny	50		1494	6	0,40%
6	PF_100_S			100		1485	15	1,00%
7	PF_150_S			150		1476	24	1,60%
8	PF_200_S			200		1467	33	2,20%
9	PF_50_W		Wektorowy	50		1500	0	0,00%
10	PF_100_W			100		1500	0	0,00%
11	PF_150_W			150		1500	0	0,00%
12	PF_200_W			200		1497	3	0,20%

[Opracowanie własne]

Na rys. 2. przedstawiono w sposób graficzny wpływ rodzaju sterowania na prędkość obrotową wału silnika, przy zmianie obciążenia pompy.



Rysunek 2. Wpływ rodzaju sterowania na zmianę prędkości obrotowej silnika elektrycznego przy zmianach obciążenia pompy hydraulicznej [Opracowanie własne]

Analizując otrzymane wyniki, zauważono że w przypadku sterowania konwencjonalnego, poślizg wirnika napędu dla każdego z czterech przypadków obciążenia jest zbliżony do poślizgu silnika zasilanego za pomocą przetwornicy częstotliwości ze sterowaniem skalarnym (różnica wskazań mieści się w błędzie pomiarowym zastosowanego czujnika prędkości). W rozpatrywanym przypadku spadek prędkości obu napędów jest na poziomie 2%, prędkości silnika bez obciążenia.

W przypadku układu wyposażonego w przetwornicę ze sterowaniem wektorowym, prędkość obrotowa wału jest praktycznie na stałym poziomie dla wszystkich rozpatrywanych przypadków obciążenia. W tym wypadku, wydajność rzeczywista pompy nie będzie zależna od poślizgu rotora silnika, ale wyłącznie od szczelności wewnętrznej jednostki wyporowej (sprawności objętościowej). Tym samym, można przyjąć, że układy hydrauliczne z napędem falownikowym ze sterowaniem wektorowym pozornie charakteryzują się większą sprawnością objętościową od układów sterowanych w sposób skalarny.

4. Wpływ rodzaju napędu na pulsację ciśnienia w linii tłocznej

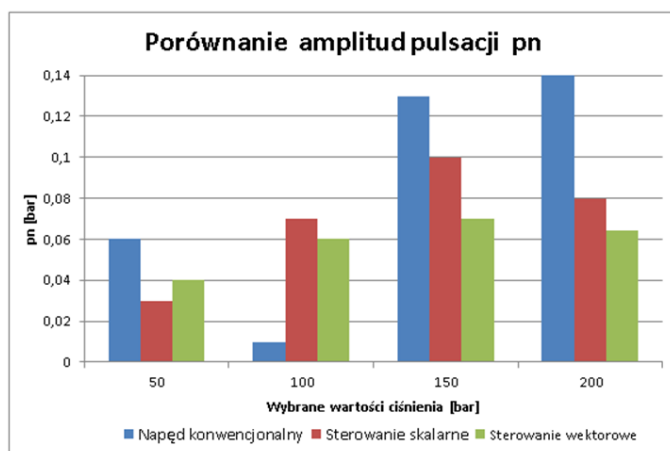
W drugim etapie badań przeprowadzono analizę wpływu napędu falownikowego na pulsację ciśnienia tłoczenia badanej pompy PGP511 0080. Wybrane wyniki porównawcze pulsacji ciśnienia tłoczenia dla układu konwencjonalnego napędu pompy zębatej i napędu falownikowego przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2. Wybrane wyniki badań eksperymentalnych wpływu rodzaju napędu pompy na pulsację ciśnienia linii tłocznej

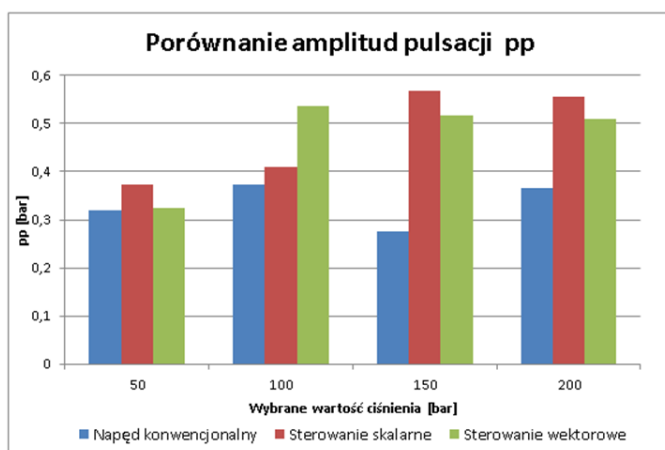
Lp.	Oznaczenie badania	Ciśnienie linii tłocznej p_t [bar]	Analiza w funkcji czasu			Analiza w funkcji częstotliwości			
			p_{min} [bar]	p_{max} [bar]	Δp [bar]	f_n [Hz]	p_n [bar]	f_p [Hz]	p_p [bar]
1	PC_50	50	49,5	50,4	0,9	25	0,06	302	0,32
2	PC_100	100	99,3	100,5	1,2	25	0,01	301	0,374
3	PC_150	150	149,7	150,9	1,2	25	0,13	300	0,276
4	PC_200	200	199,7	201,2	1,5	25	0,14	298	0,366
5	PF_50_S	50	49,5	50,7	1,2	25	0,03	302	0,374
6	PF_100_S	100	99,2	100,8	1,6	25	0,07	301	0,41
7	PF_150_S	150	149,3	151	1,7	25	0,1	299	0,568
8	PF_200_S	200	199	200,8	1,8	25	0,08	297	0,555
9	PF_50_W	50	49,8	50,8	1	25	0,04	304	0,325
10	PF_100_W	100	99,6	101,1	1,5	25	0,06	304	0,535
11	PF_150_W	150	149,3	150,9	1,6	25	0,07	304	0,516
12	PF_200_W	200	199,6	201,7	2,1	25	0,064	304	0,51

[Opracowanie własne]

Na rys. 3 oraz rys. 4 przedstawiono w sposób graficzny zbiorcze wyniki analizy wpływu rodzaju napędu pompy na pulsację ciśnienia linii tłocznej badanej pompy dla wybranych wartości ciśnienia i dominujących częstotliwości.

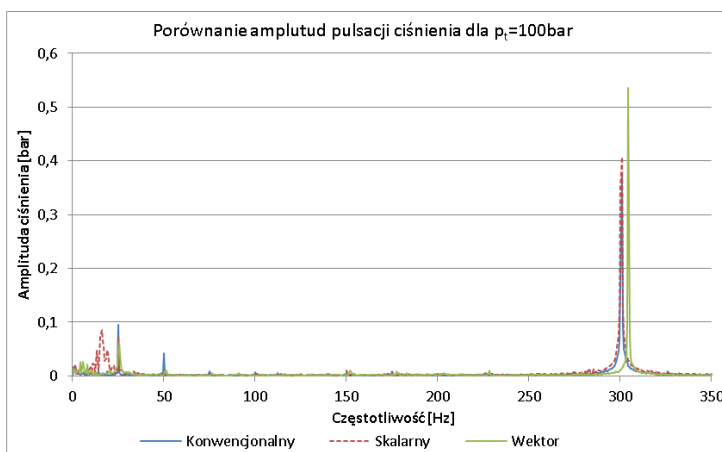


Rysunek. 3. Porównanie amplitud pulsacji ciśnienia wynikających z prędkości obrotowej wału pompy p_n [Opracowanie własne]



Rysunek. 4. Porównanie amplitud pulsacji ciśnienia wynikających z wchodzenia zębów pompy w przypór p_p [Opracowanie własne]

Na rys. 5 przedstawiono wyniki analizy amplitudy pulsacji ciśnienia dla opisanych rodzajów napędu pompy hydraulicznej.



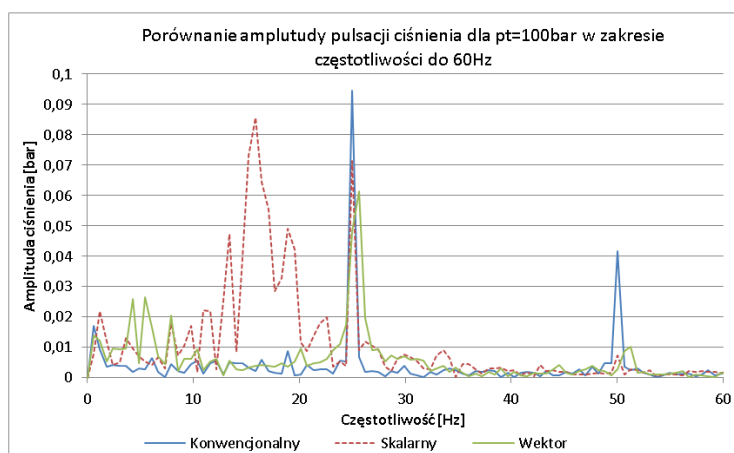
Rysunek 5. Porównanie amplitudy pulsacji ciśnienia układu z napędem konwencjonalnym i falownikowym [Opracowanie własne]

Podczas analizy otrzymanych wyników, zauważono, że pulsacja ciśnienia dla częstotliwości wirowania wału pompy f_n jest o 29% mniejsza w przypadku napędu falownikowego. W przypadku wartości ciśnień 50 bar, 150 bar, 200 bar wyraźnie widać dominację amplitudy pulsacji ciśnienia napędu konwencjonalnego.

Zaobserwowano także, że wartość amplitudy pulsacji ciśnienia wynikająca z częstotliwości pulsacji wydajności p_p , w przypadku napędu falownikowego (niezależnie do rodzaju sterowania) jest większa od pulsacji napędu konwencjonalnego.

Należy pamiętać, że przesunięcie prążków pulsacji p_p dla napędu konwencjonalnego i skalarnego względem prążka napędu wektorowego, spowodowane jest poślizgiem wirnika silnika asynchronicznego.

Natomiast w zakresie niskich częstotliwości pulsacji ciśnienia można zauważyć większe ich amplitudy dla pompy napędzanej falownikowo. Celem dokładniejszego porównania, na rys. 6 pokazano obydwa widma w zakresie do 60 Hz.



Rysunek 6. Porównanie amplitudy pulsacji ciśnienia układu z napędem konwencjonalnym i falownikowym w zakresie niskich częstotliwości [Opracowanie własne]

W widmie pulsacji ciśnienia pompy napędzanej silnikiem z falownikiem ze sterowaniem skalarnym, zarejestrowano rozmyty prążek pulsacji ciśnienia z maksimum dla częstotliwości 16,5 Hz o amplitudzie wyższej niż p_n . Jest to niekorzystne z uwagi na możliwość wzbudzenia odpowiedzi linii tłocznej w szerszym zakresie niskich częstotliwości, które mogą pokrywać się z częstotliwościami własnymi linii o długościach rzędu metrów.

Widma dla pozostałych eksperymentów są bardzo podobne do widm otrzymanych w badaniach PC_100, PF_100_S i PF_100_W. Można więc założyć, że cechą badanej pompy z napędem falownikowym ze sterowaniem skalarnym są pulsacje ciśnienia w przedziale częstotliwości od 12 Hz do 20 Hz. Można również zauważyć, że wartość maksymalna tych pulsacji, występująca przy ok. 16,5 Hz zależy od średniego ciśnienia tłoczenia (od 0,064 bar przy minimalnej nastawie średniego ciśnienia do 0,16 bar przy nastawie maksymalnej). Należy pamiętać, że podane wartości są słuszne dla nominalnych prędkości obrotowych silnika pompy.

Napęd pompy realizowany od falownika ze sterowaniem wektorowym w pętli otwartej nie powoduje pojawiania się znacznych pulsacji ciśnienia tłoczenia w zakresie niskich częstotliwości. W tym przypadku amplituda zaobserwowanych pulsacji jest trzykrotnie mniejsza niż dla napędu falownikowego ze sterowaniem skalarnym.

5. Wpływ nastawy prędkości obrotowej przetwornicy częstotliwości na wydajności pompy

W kolejnej części badań skupiono się na analizie zależności pomiędzy nastawioną na przetwornicy częstotliwością prądu zasilającego silnik pompy, a wydajnością jednostki wyporowej oraz pulsacją ciśnienia w linii tłoczonej.

Przebieg pomiarów wpływu prędkości obrotowej wału pompy na wybrane parametry pracy pompy zrealizowano zgodnie z tablicą 3. Zmianę prędkości obrotowej wału pompy uzyskano poprzez zmianę nastawy częstotliwości prądu zasilania silnika asynchronicznego.

Wydajność pompy wyporowej określona jest zależnością:

$$Q_p = \frac{q_p \cdot n_p \cdot \eta_{vp}}{1000} \quad (2)$$

gdzie: Q_p – rzeczywista wydajność całkowita [dm^3/min], q_p – wydajność jednostkowa [cm^3/obr], n_p – prędkość obrotowa wału napędowego [obr/min], η_p – sprawność objętościowa pompy.

Zgodnie z równaniem (2), wydajność jednostki wyporowej zależna jest od jej wielkości (wydajności jednostkowej), prędkości obrotowej oraz sprawności objętościowej (związanej z szczelnością wewnętrzną pompy).

Tabela 3. Wybrane wyniki analizy wpływu prędkości obrotowej wału na sprawność objętościową badanej pompy.

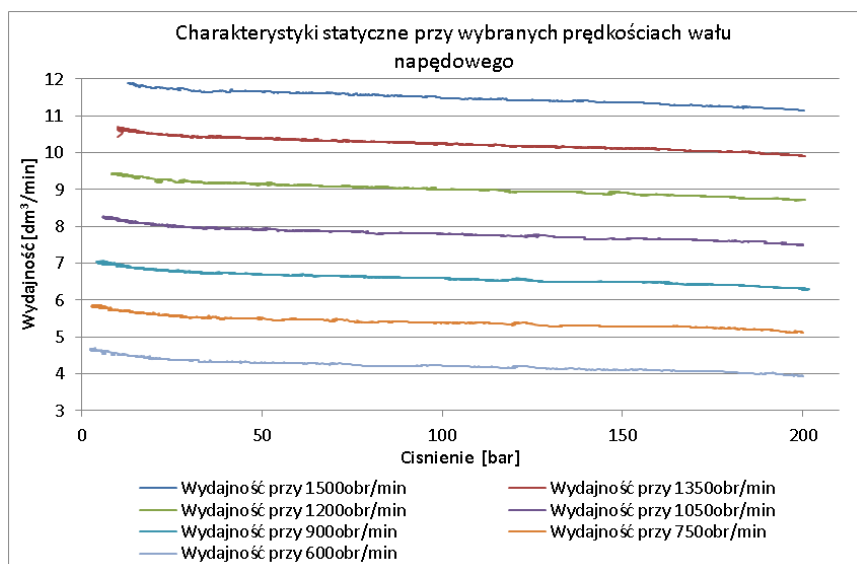
Lp..	Oznaczenie badania	Nastawiona częstotliwość przetwornicy f_e [Hz]	Prędkość obrotowa wału [obr/min]	Wydajność teoretyczna Q_t [dm^3/min]	Ciśnienie p_t [bar]	Wydajność rzeczywista Q_p [dm^3/min]	Nateżenie przecieków Q_l [dm^3/min]	Sprawność objętościowa η_v
1	PF_100_W	50	1500	12,2	100	11,48	0,71	0,94
					200	11,15	1,05	0,91
2	PF_45	45	1350	11	100	10,24	0,74	0,93
					200	9,93	1,05	0,90
3	PF_40	40	1200	9,8	100	9,1	0,66	0,93
					200	8,71	1,05	0,89
4	PF_35	35	1050	8,5	100	7,79	0,75	0,91
					200	7,5	1,04	0,88
5	PF_30	30	900	7,3	100	6,6	0,72	0,90
					200	6,32	0,1	0,86
6	PF_25	25	750	6,1	100	5,38	0,72	0,88

					200	5,14	0,96	0,84
7	PF_20	20	600	4,9	100	4,22	0,66	0,87
					200	3,95	0,93	0,81

[Opracowanie własne]

W celu analizy zmian wydajności, wyznaczono charakterystyki statyczne badanej pompy dla różnych prędkości obrotowych napędu w stałej temperaturze oleju ($t_1=40\text{ }^{\circ}\text{C}$). Sprawność objętościową pompy (ściśle związaną z prędkością wału napędowego) wyznaczono dla dwóch reprezentatywnych wartości ciśnienia tłoczenia. Sterowanie prowadzone było metodą wektorową. Wybrane wyniki analizy wpływu prędkości obrotowej na sprawność objętościową badanej pompy (dla dwóch wartości ciśnienia w linii tłocznej) przedstawiono w tab. 3.

Charakterystyki statyczne badanej pompy dla wybranych prędkości obrotowych wału napędowego przedstawiono na Rys. 7.



Rysunek. 7. Charakterystyki statyczne badanej pompy dla różnych prędkości obrotowych wału napędowego [źródło własne]

Analizując otrzymane wyniki, zauważono że niezależnie od wartości prędkości obrotowej wału pompy, natężenie przecieków wewnętrznych jest na zbliżonym poziomie przy stałej wartości ciśnienia. Zmiana prędkości obrotowej napędu pompy nie wpływa znacząco na zmianę ilości przecieków. Chociaż wyniki badań potwierdzają tezę, że prędkość obrotowa wału nie wpływa na zmianę przecieków wewnątrz pompy, to należy pamiętać że zmiana obrotów jest nierozłącznie związana z wydajnością teoretyczną pompy do której każdorazowo przecieki są odnoszone. Zatem związek pomiędzy sprawnością objętościową η_v , a prędkością obrotową wału pompy n_p jest pośredni.

6. Wpływ nastawy prędkości obrotowej przetwornicy częstotliwości na pulsację ciśnienia w linii tłocznej

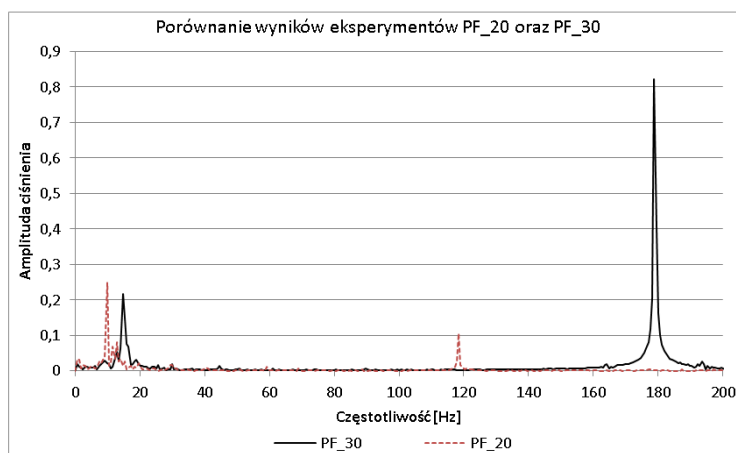
Podczas analizy wpływu prędkości obrotowej wału napędowego na pulsację ciśnienia, zmiennym parametrem była prędkość obrotowa wału pompy przy oporze hydraulicznym dobieranym tak, aby dla kolejnych prędkości obrotowych uzyskać ciśnienie tłoczenia równe $p_t=100$ bar. Badania przeprowadzono przy stałej temperaturze cieczy roboczej $t_1=40$ °C (lepkość kinematyczna $\nu=46$ mm²/s). Plan eksperymentu oraz wybrane wyniki badań przedstawiono w tab. 4.

Tabela 4. Plan eksperymentu oraz wybrane wyniki analizy wpływu prędkości obrotowej wału pompy na pulsację ciśnienia linii tłocznej

Lp.	Oznaczenia badania	Prędkość obrotowa wału [obr/min]	Analiza funkcji czasu			Analiza funkcji częstotliwości			
			$p_{\max}$ [bar]	$p_{\min}$ [bar]	Δp [bar]	f_n [Hz]	p_n [bar]	f_p [Hz]	p_p [bar]
1	PF_100_W	1500	99,2	100,8	1,6	25	0,06	304	0,535
2	PF_45	1350	99,7	101,7	1,8	22,5	0,128	270	0,441
3	PF_40	1200	99,1	101,4	3,5	20	0,12	240	0,942
4	PF_35	1050	98,8	102,4	3,6	16,5	0,166	210	1,184
5	PF_30	900	98,4	101,9	2,3	14,5	0,33	189	1,19
6	PF_25	750	99,6	101,4	2	12,8	0,264	149	0,537
7	PF_20	600	100,3	101,2	1,6	9,8	0,2	118	0,157

[Opracowanie własne]

Na rysunku 8 przedstawiono porównanie widma częstotliwości dla eksperymentu o najwyższej i najniższej amplitudzie pulsacji ciśnienia (badania PF_20 oraz PF_30) wynikającej z wchodzenia zębów pompy w przypór.

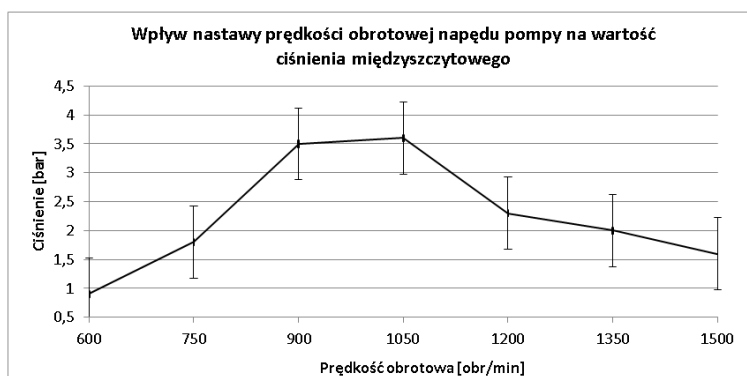


Rysunek 8. Porównanie wyników pulsacji ciśnienia dla eksperymentów PF_20 oraz PF_30

[Opracowanie własne]

W przypadku eksperymentu PF_20 pulsacja ciśnienia wynikająca z prędkości obrotowej wału pompy (p_n) ma dwukrotnie większą amplitudę od pulsacji ciśnienia wynikającej z zazębienia zębów pompy (p_p).

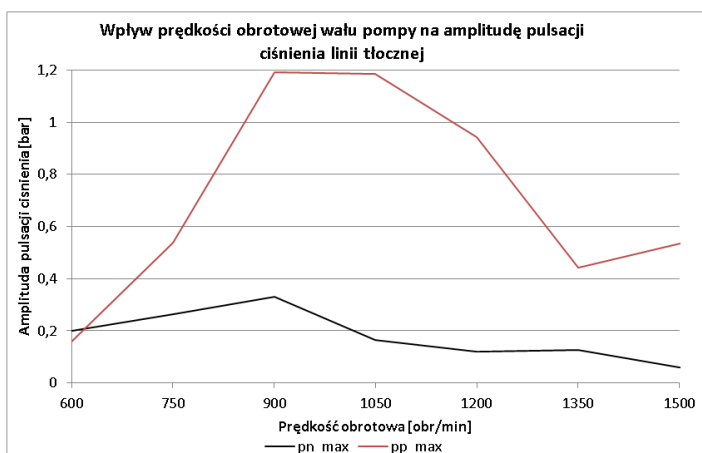
Na ryc. 9 i 10 przedstawiono zbiorcze wyniki analizy wpływu prędkości obrotowej wału pompy na wartość ciśnienia międzyszczytowego i amplitudę pulsacji ciśnienia.



Rysunek. 9. Wpływ prędkości obrotowej wału pompy na wartość ciśnienia międzyszczytowego [Opracowanie własne]

Analizując zbiorcze wyniki pomiarów zaobserwowano, że od nastaw przemiennika AC300 zależą:

- ciśnienie międzyszczytowe,
- amplituda pulsacji ciśnienia dla częstotliwości f_n obrotów wału pompy,
- amplituda pulsacji ciśnienia dla częstotliwości f_p wchodzenia zębów w przypór.



Rysunek. 10. Wpływ prędkości obrotowej wału pompy na amplitudę pulsacji ciśnienia linii tłocznej [Opracowanie własne]

Wraz ze wzrostem prędkości obrotowej wału, do prędkości 900obr/min, wartość ciśnienia międzyszczytowego oraz amplituda pulsacji ciśnienia p_n oraz p_p wzrasta. Ciśnienie międzyszczytowe przekracza wartość 3,5 bar, amplituda

ciśnienia wynikająca z wchodzenia zębów pompy w przypór przekracza wartość 1bara.

Powyżej prędkości 1050 obr/min, Δp oraz amplitudy p_n oraz p_p maleją. Najprawdopodobniej przyczyną zarejestrowanego zjawiska jest wpływ parametrów linii hydraulicznej [12, 15] Wraz ze zmianą częstotliwości pulsacji wydajności pompy, następuje zmiana parametrów tłumienia linii, a tym samym zmiana wartości amplitudy pulsacji ciśnienia. Dla przeprowadzonych badań, najkorzystniejsze warunki pracy napędu (pod kątem minimalizacji pulsacji ciśnienia), występują przy prędkości obrotowej wału pompy $n_p=600$ obr/min. Jednak należy pamiętać, że przy tak niskiej prędkości, sprawność objętościowa pompy jest najniższa ($\eta_v=0,81$ dla $p_n=200$ bar).

7. Wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że istnieje zależność pomiędzy rodzajem napędu pompy zębatej a pulsacjami ciśnienia tłoczenia. Otrzymane wyniki pokazały, że w zakresie niższych ciśnień tłoczenia pulsacja ciśnienia dla dominującej częstotliwości f_p była niższa przy napędzie falownikowym. Ponadto przy jego zastosowaniu nie zauważono prążków pierwszej harmonicznej częstotliwości wirowania wału pompy.

Wadą napędu falownikowego pompy zębatej PGP511 jest występowanie rozmytych prążków pulsacji ciśnienia w zakresie niskich częstotliwości. W celu dokładnego zbadania przyczyn występowania tego zjawiska należałoby zbudować nowy układ badawczy, umożliwiający pomiar momentu obrotowego na wale silnika oraz wielkości elektrycznych na jego zasilaniu z falownika jednocześnie z wielkościami hydraulicznymi napędzanej od tego silnika pompy wyporowej.

Zastosowanie przetwornic częstotliwości do napędu pomp wyporowych, pozwala nie tylko na zmianę prędkości wału silnika napędzanego (a tym samym wydajności pompy), a także zapewnia możliwość uzyskania kompensacji poślizgu wirnika silnika napędowego wraz ze wzrostem obciążenia. Wpływa to na polepszenie komfortu eksploataowania całego układu hydraulicznego.

Literatura

1. Gozdałik M.: Agregat hydrauliczny z nienastawną pompą z regulowanym napędem elektrycznym. *Hydraulika i Pneumatyka*, Nr 1/2009, s. 5-11.
2. Ickiewicz J.: Drgania hydrauliczne i mechaniczne pompy zębatej, *Hydraulika i Pneumatyka* nr 3/2012, s. 12-16.
3. Jędrzykiewicz Z., Pluta J., Stojek J.: Napęd i sterowanie hydrauliczne. Wyd. Akademii Górniczo-Hutniczej 2004, Kraków.
4. Klarecki K., Rabsztyń D., Hetmanczyk M.P.: Estimation of pulsation of the sliding-vane pump for selected settings of hydrostatic system, *Eksplatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability*, vol. 17/2015 nr 3, s. 338-344.
5. Klarecki K., Rabsztyń D., Hetmanczyk M.P.: Influence of setting the selected parameters of hydraulic systems on pressure pulsation of gear pumps, *Diagnostyka*, Vol. 16, No. 2/2015, s. 49-54.

6. Kollek W., Osiński P.: Modelling and design of gear pumps. Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej 2009, Wrocław.
7. Kudźma Z.: Tłumienie pulsacji ciśnienia i hałasu w układach hydraulicznych w stanach przejściowych i ustalonych 2012, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
8. Kudźma Z., Rutański J., Stosiak M.: Wahania wydajności pomp wyporowych w układach z hydr. linią długą. Inżynieria Maszyn, r. 19, z. 2/2015, s. 71-82.
9. Mednis W., Wiśniewski P., Olszewski M.: Displacement and Throttle Control of Electrohydraulic Servodrive. Workshop to 4th International Fluidtechnisches Kolloquium "Intelligent Solutions by Fluid Power" 2004, Dresden, s. 83–90.
10. Osiecki A.: Hydrostatyczny napęd maszyn. WNT 2014, Warszawa.
11. Stefański T., Zawarczyński Ł.: Energy-saving hydraulic drive with voltage inverter-fed induction motor. Acta Mechanica et Automatica, vol 4, nr 2/2010, s. 130-136.
12. Stefański T., Zawarczyński Ł.: Sterowanie natężeniem przepływu w układzie hydraulicznym z falownikowym napędem pompy zębatej. Hydraulika i Pneumatyka, nr 1, 2012, s. 5-10.
13. Stryczek J.: Koła zębate maszyn hydraulicznych, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej 2007, Wrocław.
14. Stryczek S.: Napęd hydrostatyczny. T. 1. WNT 1995, Warszawa.
15. Zarzycki Z.: Modelowanie własności dynamicznych hydraulicznych przewodów zamkniętych. Mechanika teoretyczna i stosowana 4/1989 (27), s. 625-634.

Wpływ wybranych parametrów przemiennika częstotliwości na pulsację ciśnienia linii tłocznej

Słowa kluczowe: napędy hydrostatyczne, pulsacja ciśnienia, pompa wyporowa, przemiennik częstotliwości, sprawność układu hydrostatycznego

Streszczenie: W publikacji przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych wpływu wybranych parametrów przemiennika częstotliwości, zasilającego zespół pompujący wyposażony w pompę zębatą o zazębieniu zewnętrznym serii PGP511 prod. Parker Hannifin, na zmianę wydajności oraz pulsacji ciśnienia w linii tłocznej. Cykl pomiarów przeprowadzono dla dwóch rodzajów sterowania (skalarne i wektorowe), zmiennego oporu hydraulicznego oraz stałej temperatury cieczy hydraulicznej. Przeprowadzono analizę w dziedzinach czasu oraz częstotliwości. Analizę w dziedzinie czasu przeprowadzono w celu wyznaczenia wartości międzyszczytowej ciśnienia tłoczenia, która ma wpływ na zużycie zmęczeniowe elementów układu hydraulicznego oraz odpowiada za generowanie podwyższonych drgań i hałasu. Analizę w dziedzinie częstotliwości przeprowadzono pod kątem identyfikacji różnic pomiędzy odpowiedziami częstotliwościowymi badanej pompy zębatej napędzanej silnikiem z przemiennikiem częstotliwości i napędzanej takim samym silnikiem zasilanym bezpośrednio z sieci.

Influence of the selected parameters of the frequency inverter drive on pressure pulsation in discharge line

Keywords: hydrostatic drive, pressure pulsation, positive displacement pump, frequency inverter, efficiency of hydraulic drive

Abstract: The publication presents the results of experimental tests regarding the influence of the selected parameters of an inverter, that powers the pumping unit featuring the PGP511 series gear pump manufactured by Parker Hannifin, on the flow rate and pressure in the discharge line. The cycle of measurements has been performed for two types of control (scalar and vector control), variable hydraulic resistance and constant temperature of hydraulic fluid. The analysis has been carried out in time and frequency domain. The time domain analysis has been performed in order to determine the peak-to-peak value of pumping pressure that influences the fatigue wear of the hydraulic system elements and is responsible for generating increased levels of vibration and noise. The frequency domain analysis has been carried out in order to identify the differences between frequency responses of the tested gear pump powered by a motor equipped with a frequency converter and by the same motor powered directly from the grid.

Katarzyna Łyczkowska¹

Zastosowanie metody napawania plazmowo – proszkowego do regeneracji odlewów ze stopów Ni

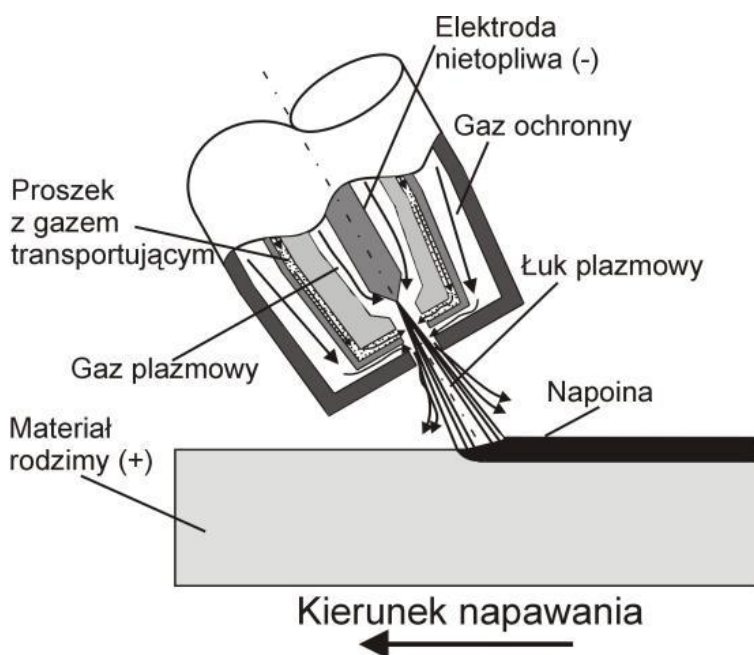
1. Wstęp

Nadstopy niklu ze względu na swoje właściwości cieszą się szczególną popularnością w przemyśle energetycznym, motoryzacyjnym, lotniczym, kosmicznym. Charakteryzują się dobrą odpornością na korozję, pełzanie, a także stabilnością właściwości mechanicznych, chemicznych oraz stabilnością struktury w podwyższonej temperaturze. W nadstopach niklu osnowę stanowi różnowęzłowy roztwór stały γ , który krystalizuje w układzie Al (RSC). Pierwiastki Co, Cr, Fe, Mo, W i Ta umacniają materiał w wyniku zniekształcenia sieci, które jest spowodowane różnicą wartości ich promieni atomowych w porównaniu do promienia atomowego pierwiastka osnowy. Jednym z często stosowanych odlewniczych stopów niklu jest Inconel 713C, który wykorzystywany jest na odpowiedzialne elementy pracujące do temperatury 950°C np. łopatki turbiny niskiego ciśnienia. Stop ten należy do grupy polikrystalicznych nadstopów niklu umacnianych wydzieleniowo. Powstająca podczas krystalizacji struktura stopu Inconel 713C, składająca się z: dendrytów fazy γ , pierwotnych i eutektycznych węglików MC oraz wydzieleni koherentnej fazy $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$ zwanej γ' , jest wynikiem zjawisk metalurgicznych zachodzących podczas odlewania. Właściwości mechaniczne stopu zależą głównie od składu, kształtu, rozmiaru i udziału objętościowego cząstek fazy γ' , aczkolwiek mogą się zmieniać w zależności od parametrów pracy oraz zastosowanej obróbki cieplnej. Wadą stopu Inconel 713C jest skłonność do pęknięcia podczas procesów spawania, także podczas powtórnego nagrzewania do temperatury pracy i obróbki cieplnej. Najczęściej występującymi pęknięciami są pęknięcia krystalizacyjne (gorące) w obszarze spoiny, jednak większe zagrożenie stanowią pęknięcia występujące w strefie wpływu ciepła (SWC), które trudno wyeliminować ze względu na brak możliwości ich ujawnienia metodami nieniszczącymi. Obecnie w literaturze brak jest jednoznacznych informacji na temat efektywnego naprawiania elementów ze stopu Inconel 713C, które pozwoliłyby wykonywać połączenia bez powstałych niezgodności. Dane literaturowe wskazują na wiele prób technologicznych, których zadaniem był dobór parametrów technologicznych spawania elementów ze stopu IN 713C.

Brak jest natomiast informacji dotyczących możliwości regeneracji, naprawy elementów w sposób powtarzalny. W tym celu podjęto próby napawania plazmowego z materiałem dodatkowym w postaci proszku metalicznego ze stopu

¹ Katarzyna.Lyczkowska@polsl.pl, Instytut Nauki o Materiałach, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Politechnika Śląska, <https://polsl.pl/wydzialy/rm/Strony/wimim.aspx>

Inconel 625 (PPTAW – Powder Plasma Transferred Arc Welding) oraz bez materiału dodatkowego. Napawanie plazmowe proszkowe zaliczane jest do grupy metod stosowanych do modyfikacji i regeneracji elementów maszyn. Jarzący się łuk plazmowy cechuje się wysoką temperaturą (do 50000°C) oraz dużą koncentracją energii, zapewniając tym samym przetopienie o niewielkim nadtopieniu materiału rodzimego przy krótkim czasie oddziaływania. Skoncentrowana wiązka łuku plazmowego działając na niewielki obszar materiału rodzimego zapobiega powstawaniu niekorzystnych zmian materiałowych [1÷6]. Schemat proszkowego napawania plazmowego przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat napawania plazmowo – proszkowego [7]

Napawanie łukiem plazmowym z użyciem proszku metalicznego jest popularną metodą z grupy napawania plazmowego, w której wykorzystuje się proszki metaliczne lub ceramiczne. W trakcie napawania proszkowego łuk plazmowy rozgrzewa obrabiany element lokalnie go roztopiając, jednocześnie doprowadzając proszek wymieszany z gazem osłonowym. Roztopiony proszek łączy się z powierzchnią obrabianego elementu w rozgrzanym przez łuk plazmowy obszarze. Napawanie plazmowe w praktyce umożliwia otrzymanie napoiny z gładkim licem, dobrą odpornością na zużycie ścierne oraz wysoką twardością [8÷9].

2. Metodyka i wyniki badań

Materiałem do badań były odlewane precyzyjnie segmenty silnika GP700 (rys. 2) z nadstopu niklu Inconel 713C wykonane w Consolidated Precision Products Poland Sp. z o.o. w ramach projektu finansowanego przez NCBiR. Weryfikację składu chemicznego na zgodność z wymaganiami producenta wykonano metodą XRF (X-ray Diffraction Fluorescence) na analizatorze Niton XLt 898W i przedstawiono w tablicy 1.

Tabela 1. Skład chemiczny IN 713C

Stop	Ni	Cr	Al	Mo	Nb	Zr	Cu	Co + Ta	Fe	Mn	Ti
IN 713C	70,38	13,29	5,78	4,44	2,13	0,04	0,31	0,47	1,92	0,36	0,08

Źródło: [Opracowanie własne]

Napawanie łukiem plazmowym prowadzono w dwóch wariantach: a) z materiałem dodatkowym w postaci proszku metalicznego ze stopu Inconel 625, b) bez materiału dodatkowego. Parametry napawania łukiem plazmowym przedstawiono w tablicy 2. Próby technologiczne prowadzono w osłonie argonu o przepływie 6 l/min, z wykorzystaniem elektrody wolframowej o grubości 1,6 mm. Średnica dyszy podającej gaz plazmowy wynosiła 1,2 mm. Napoiny wykonano w pozycji podolnej, prądem stałym o natężeniu od 15 – 25 A. Próbki do obserwacji metalograficznych wycięte zostały prostopadłe do kierunku napawania. Kolejno szlifowano je na papierach ściernych o gradacji 120, 320, 500 i 1200 μm i polerowano za pomocą past diamentowych 6, 3 i 1 μm . Badania metalograficzne prowadzone były na mikroskopie świetlnym Olympus GX71 (LM), elektronowym mikroskopie skaningowym JEOL JCM-6000 Neoscope II (SEM). Uzupełnieniem badań była mikroanaliza składu chemicznego wykonana metodą EDS w strefie wpływu ciepła oraz pęknięcia w spoinie. Makrostruktura przetopień i napoin wykonanych łukiem plazmowym przedstawiono na rysunku 3–5.

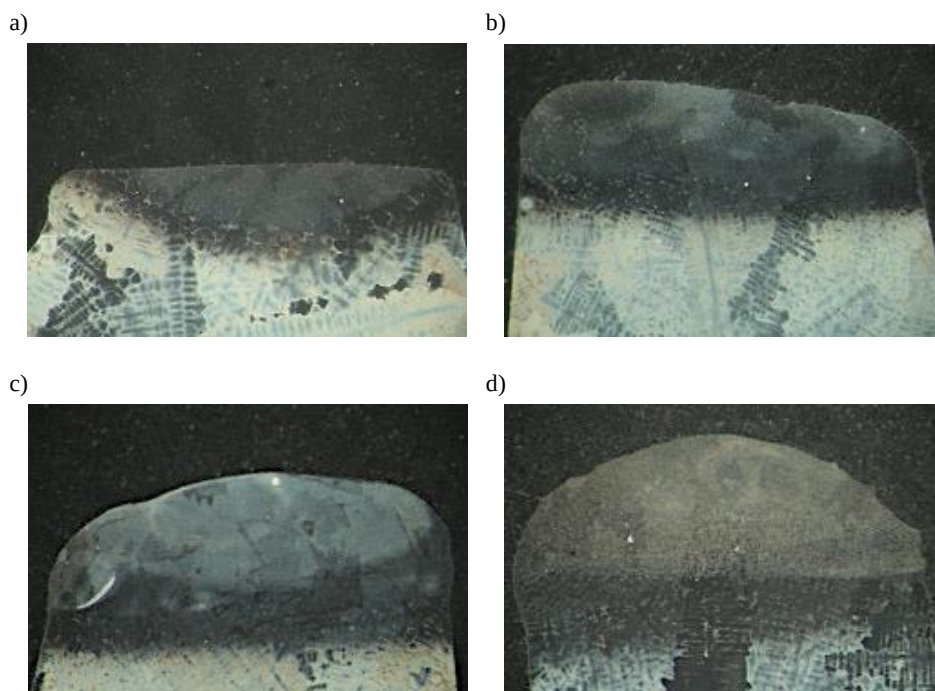


Rysunek 2. Materiał do badań po napawaniu plazmowo – proszkowym [Opracowanie własne]

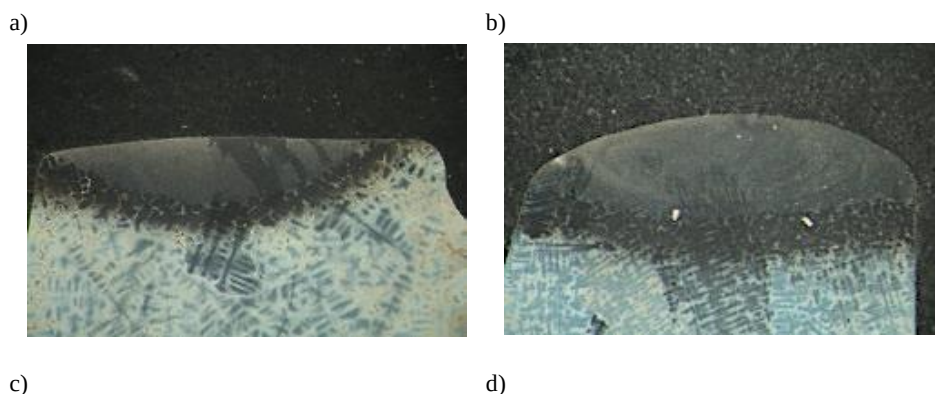
Tabela 1. Parametry napawania plazmowo - proszkowego stopu IN 713C

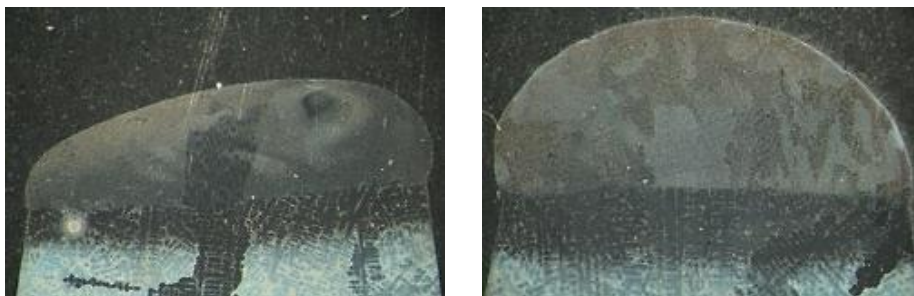
Nr próbki	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Natężenie [A]	15	20	25	15	20	25	15	20	25	15	20	25
Ilość proszku [%]	0	0	0	2,5	2,5	2,5	4	4	4	6	6	6

Źródło: [Opracowanie własne]



Rysunek 3. Makrostruktura przetopień i napoin wykonanych łukiem plazmowo – proszkowym przy natężeniu prądu spawania 15A: a) 0% proszku, b) 2,5% proszku, c) 4% proszku, d) 6% proszku [Opracowanie własne]





Rysunek 4. Makrostruktura przetopień i napoin wykonanych łukiem plazmowo – proszkowym przy natężeniu prądu spawania 20A: a) 0% proszku, b) 2,5% proszku, c) 4% proszku, d) 6% proszku [Opracowanie własne]

a)



b)



c)



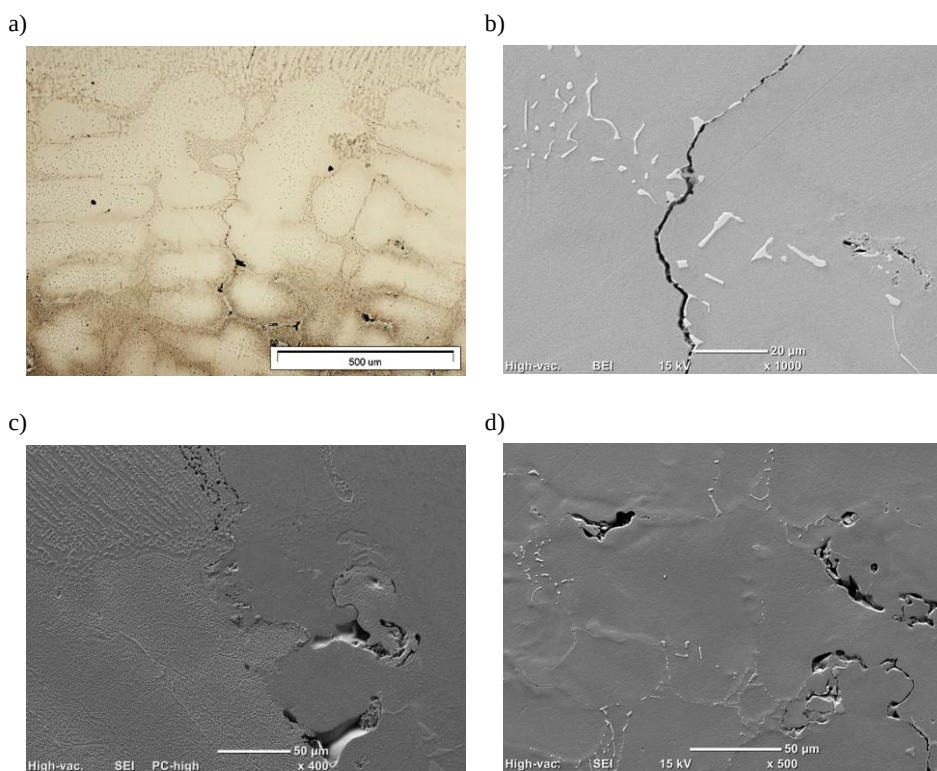
d)



Rysunek 5. Makrostruktura przetopień i napoin wykonanych łukiem plazmowo – proszkowym przy natężeniu prądu spawania 25A: a) 0% proszku, b) 2,5% proszku, c) 4% proszku, d) 6% proszku [Opracowanie własne]

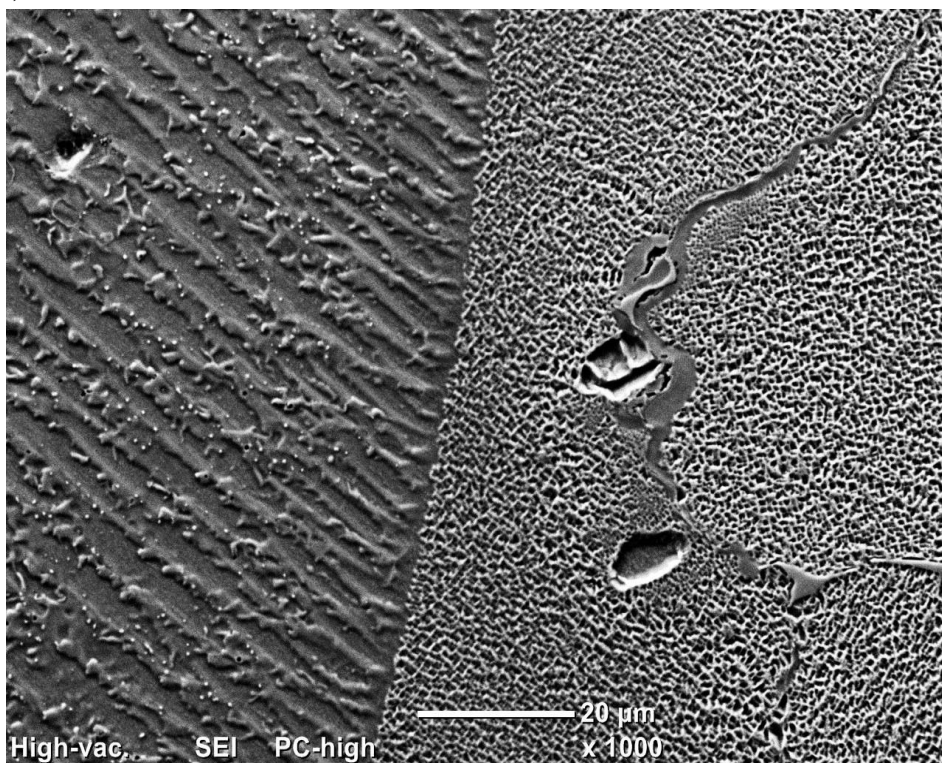
Obserwacje struktury prowadzone na napawanych odlewach precyzyjnych wykonanych ze stopu Inconel 713C wykazały, że proces krystalizacji przebiegał w sposób prawidłowy, tworząc charakterystyczny obszar napoiny, strefy wpływu ciepła oraz materiału podłoża. Mała koncentracja strumienia ciepła oraz bardzo wysoka temperatura pochodząca z procesu napawania plazmowego wpłynęła na wzrost rozszerzalności cieplnej. We wszystkich analizowanych przypadkach spowodowało to otrzymanie szerokiej strefy wpływu ciepła oraz skurcz materiału powodując powstawanie w nim pęknięć, na które składają się

pustki. Zarodkowanie pustek zachodzi przede wszystkim na granicach ziaren (pękanie międzykrystaliczne). Podczas krzepnięcia dochodzi także do rozrostu sąsiadujących ze sobą pustek, tworząc tym samym pęknięcia międzyziarnowe (rys. 6). Związane jest to z szybkim procesem krystalizacji oraz wynikającymi z tego odkształceniami, naprężeniami i skurczem materiału. Obserwacje metalograficzne wskazują, że są to pęknięcia powstające w wyniku nadtopienia się obszarów międzidendrytycznych w materiale rodzimym, a dalej ze względu na odkształcenia podczas krystalizacji jeziora ciekłego metalu następuje rozerwanie warstewki cieczy międzidendrytycznej. Zaobserwowano również, że na rozrost SWC ma wpływ zwiększenie ilości dostarczanego proszku metalicznego IN 626, co jest niekorzystnie na właściwości wytrzymałościowe, a dodatkowo tworzy niekorzystny kształt lica. Jednak fakt, że w technologii naprawy odlewów precyzyjnych przewiduje się obróbkę ubytkową, niezgodność ta jest akceptowalna.

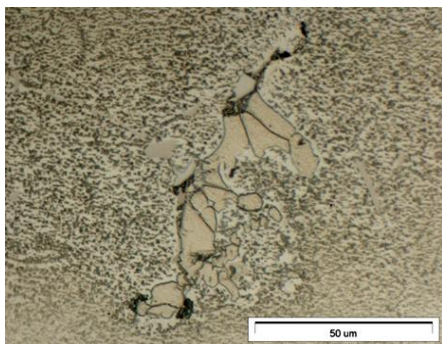


Rysunek 6. Pęknięcia i pustki powstałe w strefie wpływu ciepła: a) LM, b,c,d) SEM [Opracowanie własne]

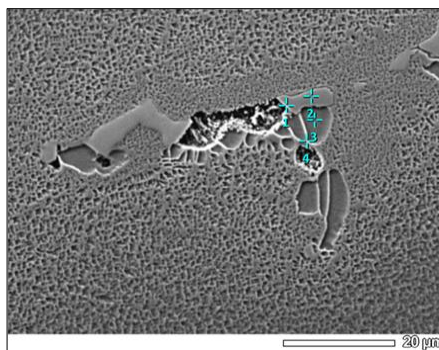
a)



b)



c)



Rysunek 7. Struktura na linii wtopienia IN 713C – eutektyka ($\gamma + \gamma'$) z węglnikami: a) SEM, b) SEM, c) LM [Opracowanie własne]

Mikrostruktura stopu IN 713C charakteryzuje się strukturą dendrytyczną w układzie faz γ i γ' . W środku wydzieleń fazy γ' zauważono obecność sferycznych cząstek, które układały się w charakterystyczne łańcuchy przecinające wydzielania fazy γ' (rys. 7). Analiza mikrostruktury ujawniła, że ich morfologia jest podobna do wydzieleń węglików $M_{23}C_6$, które powstały dookoła rozpadających się węglików typu MC.

Tabela 3. Skład chemiczny eutektyki ($\gamma + \gamma'$) z węglnikami

Punkt	Al	Si	Ti	Cr	Ni	Nb	Mo
1	0.36	0.22	-	26.82	5.65	4.5	62.46
2	0.26	0.28	-	28.4	4.69	5.84	60.53
3	7.55	0.55	2.02	4.69	79.56	3.81	1.82
4	5.2	0.43	0.54	21.57	61.75	2.03	8.48

Źródło: [Opracowanie własne]

3. Podsumowanie

Napoiny wykonano łukiem plazmowym o natężeniu prądu 15-25 A w osłonie argonu w wariantach z materiałem dodatkowym i bez materiału dodatkowego. Kształt wtopienia jest prawidłowy i składa się z trzech typowych obszarów strukturalnych tj. materiału rodzimego zbudowanego z kryształów fazy γ oraz eutektyki $\gamma + \gamma'$ w obszarach międzydendrytycznych, strefy niepełnego stopienia o szerokości ok. 300 μm oraz obszaru przetopienia zbudowanego z drobnych kryształów. Obserwacja struktury przetopień ujawniła w każdej z próbek pęknięcia gorące w strefie wpływu ciepła i na linii wtopienia. Pęknięcia te powstały w wyniku rozerwania się warstewki cieczy w obszarach na powierzchni dendrytów fazy γ w obszarach krystalizującej eutektyki γ/γ' . Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że parametry dobrane do badań metodą PPTAW nie umożliwiają uzyskania napoiny bez niezgodności spawalniczych.

Podziękowania

Praca sfinansowana w ramach Programu Badań Stosowanych finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, projekt pt.: „Zaawansowane technologie odlewnicze” - INNOCAST”, nr umowy INNOLOT/I/8/NCBR/2013.

Politechnika Śląska, studenckie koło naukowe TECHNOMAT

Literatura

1. Klimpel A.: Technologia napawania i natryskiwania cieplnego, WNT Warszawa 2000.
2. Binczyk F., Śleżiona J.: Phase transformations and microstructure of IN-713C nickel superalloy, Archives of Foundry Engineering 25/2. Vol.9, s. 109-112, 2009.
3. Dobaj E.: Maszyny i urządzenia spawalnicze, wyd. III, WNT Warszawa 2006.
4. Wróbel T., Wróbel P. Gawroński J.: Proszkowe napawanie plazmowe żeliwa sferoidalnego jako sposób naprawy wad odlewniczych, Archives of Foundry vol. 3, s. 281-290, Gliwice 2003.
5. Zupanič F., Bončina T., Kiržman A., Tichelaar F. D.: Structure of continuously cast Ni-based superalloy Inconel 713C. Journal of Alloys and Compounds 329, s. 290 – 297, 2001.

6. DuPoint J. N, Lippold J. C., Kiser S. D.: Welding metallurgy and weldability of nickel-base alloys. Wiley, New Jersey 2009.
7. Wróbel, T. Wróbel, P. Gawroński, J.: Proszkowe napawanie plazmowe żeliwa sferoidalnego jako sposób naprawy wad odlewniczych, *Archiwum Odlewnictwa*, R. 3, nr 10, s 281-290, 2003.
8. Chen W.C., Hot Tensile Ductility Test for HAZ Liquation Cracking Susceptibility Study, Report 950426, Dynamic Systems Inc, Poestenkill, New York 1995.
9. Ilinghaus T., Herold H., Cross C., Lippold J.: Hot cracking phenomena in welds II, Wyd. Springer, 2008.

Zastosowanie metody napawania plazmowo – proszkowego do regeneracji odlewów ze stopów Ni

Słowa kluczowe: napawanie plazmowo – proszkowe, stopy niklu, Inconel 713C

Streszczenie: Stop Inconel 713C należy do grupy materiałów o dużym potencjale zastosowania w przemyśle lotniczym. Posiada doskonałe właściwości, jak wysoka odporność na korozję czy pełzanie. W pracy przedstawione zostały wyniki badań metalograficznych napoin wykonanych metodą napawania plazmowego z materiałem dodatkowym na stopie Inconel 713C. Obserwacje prowadzono na precyzyjnie odlewanych płytach próbnych (tzw. vanclasterach) imitujących łopatki turbiny niskiego ciśnienia w silnikach GP7000. Dokonano analizy makro-i mikrostruktury napoiny, strefy wpływu ciepła oraz materiału rodzimego. Analizy strukturalne z obszarów napoin wykazują, że badany materiał należy zaliczyć do trudnospawanych. W każdej napoinie ujawnione zostały pęknięcia w strefie wpływu ciepła oraz na linii wtopienia, gdzie kryształy napoiny krystalizowały na nadtopionych ziarnach.

The application of Powder Plasma Transferred Arc Welding method for regeneration of Ni casting alloys

Keywords: Powder Plasma Transferred Arc Welding, Nickel alloys, Inconel 713C

Abstract: Inconel 713C is one of the alloy with high potential for use in the aviation industry. This alloy reveals an excellent properties such as resistance to corrosion or creep resistance. This paper presents the results of metallographic analysis of pad welds made by Powder Plasma Transferred Arc Welding on the Inconel 713C alloy. Observations were made on precisely casted test plates (vanclaster), which imitate low pressure turbine blades in GP7000 engines. The both-macro and microstructure of the pad welds were analyzed in the zone of heat influence and in the base material. The structural examination of pad welds show that the analyzed material should be classified as difficult for welding. In all pad welds the cracks were detected in the heat affected zone and in the fusion line.

Grzegorz Kwiatkowski¹, Daniel Krasnokucki², Tomasz Jastrząb³

Performance evaluation of relations search using wordnets

1. Introduction

Wordnets are semantic resources gathering information on words and relations between them [9]. These relations include among others synonymy, being the most basic type of relation, as well as hypernymy and hyponymy, which correspond to generalization and specialization, respectively. Since wordnets contain also other relations, they are more similar to ontologies, rather than taxonomies, focusing only on the specialization-generalization relations.

In the paper we present the ways in which wordnet data can be accessed and the methods that affect the query times. We analyze the performance of XMLbased access methods (using XPath [1] or regular expressions). We compare the efficiency of these methods with the performance of SQL queries performed over two relational database models. Apart from analyzing the database model being just the mapping of the XML file onto the relational database, we also propose an extended model in which we map hierarchical relations such as hypernymy and hyponymy onto a dedicated table. The motivation for our research stems from the possible applications of wordnets to coreference resolution or automated question-answering systems [2, 5].

The paper is organized into 4 sections. In Sect. 2 we describe the data models and consequently the methods used for accessing wordnet data. In Sect. 3 we show the results of conducted experiments. Finally, in Sect. 4 we summarize the paper and provide future research perspectives.

2. Data Models

In the following subsections we discuss the XML and relational data models which were used in the experiments described in Sect. 3.

2.1. XML Data Models

Wordnets' content can be accessed in various ways, including dedicated APIs or web interfaces (see e.g. <http://plwordnet.pwr.wroc.pl/wordnet/> for plWordNet [8]). Wordnets' content is also sometimes made publicly available in the XML format. In particular, the data is frequently provided in

¹ Grzegorz.Wojciech.Kwiatkowski@polsl.pl,

² Daniel.Krasnokucki@polsl.pl,

³ Tomasz.Jastrzab@polsl.pl, Institute of Informatics, Silesian University of Technology, Gliwice, Poland

VisDic format, discussed in [3, 4]. The VisDic format, described briefly below, was already used by the authors of this paper to integrate the data of the two Polish wordnets, i.e. PolNet and plWordNet, as shown in [7].

The set of XML elements included in VisDic-based documents differs among various wordnets, but there are also some common features, which should satisfy the following criteria [4]:

- The document provides information about the sets of synonyms, i.e. synsets,
- There should be no root element for the whole document. Instead, each synset should represent a small, but well-formed XML document,
- There should be no attributes associated with the elements. However, the attributes can be converted into subelements.

For a discussion of discrepancies among data representations in Polish wordnets given in VisDic format the reader is referred to [7]. To provide some better understanding of how the VisDic-based documents are organized let us present a simplified excerpt of the XML version of plWordNet shown in Fig. 1. The excerpt corresponds to a single synset representing word **rytm** (*rhythm*). It has been extracted from plWordNet version 2.3. The English translations in LITERAL elements were added for clarity.

```

<SYNSET>
  <ID>PLWN-00103360-n</ID>
  <SYNONYM>
    <LITERAL>rytm (rhythm)
      <SENSE>2</SENSE>
    </LITERAL>
    <LITERAL>takt (bar)
      <SENSE>3</SENSE>
    </LITERAL>
  </SYNONYM>
  <ILR>PLWN-00311349-n_pwn
    <TYPE>Hipo_PWN-plWN</TYPE>
  </ILR>
  ...
</SYNSET>

```

Figure 1. An excerpt from plWordNet XML document for word *rytm* (*rhythm*) [8]

Let us shortly explain the meaning of respective elements, their properties and the relations among them:

- SYNSET – this is the root node for each mini-document. Each synset is uniquely identified by its id, enclosed in ID element,
- SYNONYM – this is the enclosing element for the list of synonyms, represented in the form of LITERAL-SENSE pair, where LITERAL

represents a single word or a compound phrase, while SENSE is a number allowing to distinguish between different meanings of the same word. The pair of LITERAL and SENSE uniquely identifies each word and its meaning,

- ILR – this is the element, which defines relations between synsets. The relation is defined by the unique identifier of the synset which the current synset refers to, and the type of the relation enclosed in TYPE element. There is no enclosing element for the relations, which means that SYNSET element can contain multiple subsequent ILR elements.

In the experiments discussed in Sect. 3 the contents of SYNSET elements were simplified to contain only the information included in ID, LITERAL, SENSE, ILR and TYPE elements, as shown in Fig. 1. Furthermore, we focused mainly on hierarchical relations, because they proved to be useful in the tasks of semantic features mapping [6] as well as ontology creation or integration [7, 11].

2.2. Relational Data Models

Apart from the XML-based access method provided by the authors of plWordNet we also developed relational data models (denoted basic and extended) reflecting the wordnet's content. The Entity-Relationship Diagram (ERD) for the models is shown in Fig. 2. Note that entities relation, synset and literal belong to both models, and the only difference between them is the presence of additional hyponym path entity in the extended model. This entity represents the hierarchical relations existing among the synsets in plWordNet.

3. Experiments

3.1. Setup

As already mentioned in the previous section, the original plWordNet XML document was slightly simplified to contain only the information that was relevant for the undertaken performance evaluation task. Actually, we worked with two versions of the document. The first version was the simplified VisDic-based XML document. In the second version, the document was additionally modified to contain the root node for the whole document (called ROOT). The modification was required for the proper execution of XPath queries discussed later on.

The database models were converted into database schemas reflecting the previously shown structure. For the purpose of the experimentation we have selected MySQL database version 5.6 [10], with the InnoDB engine. The schemas as well as table structure were created manually by means of appropriate SQL scripts¹. Initially, neither referential constraints nor indexes were defined on any of the columns of the created tables. To avoid the creation

¹ The scripts as well as detailed descriptions of the queries discussed later on are available at <https://goo.gl/9WAT7r>

of composite primary keys at the later stages of the experiments, we introduced auxiliary integer columns representing the primary keys in each of the tables produced directly from the ERD model (i.e. in the *synset*, *literal* and *relation* tables for both the basic and extended model, as well as in the *hyponym_path* table for the extended model only). The many-to-many relationship between the *synset* and *literal* entities was modeled in the usual way, i.e. by an additional table storing the primary keys of both involved entities. The multivalued attribute *hyponym* was represented by a VARCHAR column, storing the semicolon-separated hyponym identifiers.

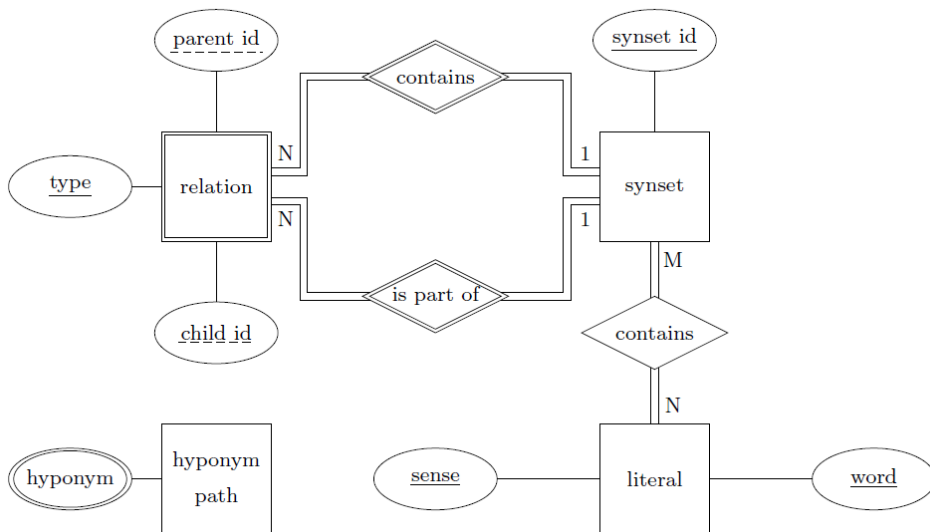


Figure 2. Entity-Relationship Diagram for the database models [Own elaboration]

The tables of the basic and extended models were filled with data retrieved from the simplified XML document. The execution times of data loading were measured, and the sizes of respective tables were also calculated using the metadata available in the *information_schema* database. Afterwards, the referential constraints and the indexes corresponding to these constraints were applied, and the information on table sizes was collected once again.

The experiments were organized in two phases:

1. A set of 14 simple queries was determined. The queries were represented in the form of XPath queries for the XML-based wordnet, and in the equivalent SQL form for both database models. Because of the lack of support for DISTINCT or GROUP BY clauses in XPath, 6 out of 14 XPath queries required additional processing, to produce the same results as their SQL counterparts.
2. A set of 5 complex queries regarding hierarchical relations was determined. The queries were represented in a descriptive form, as they

typically required performing at least two queries. The queries were designed to retrieve the information related to some global characteristics of the hierarchical relations contained in the wordnet, e.g. a synset with the minimum/maximum number of hyponym/hypernym paths. The search involved only topmost hypernyms and/or bottommost hyponyms, i.e. synsets without hypernyms and/or hyponyms.

For each of the queries mentioned above, the execution times, excluding the time to load the XML file into memory or the time to establish the connection with the database, were measured. Let us also note that for the set of complex queries, we did not use XPath. Instead we searched for the answers by parsing the document stored in the memory, using regular expressions to extract the required information. The reason for not using XPath was that it took unreasonably long to execute the queries. A detailed investigation has shown, that the cost of building the Document Object Model (DOM) tree for each XPath query was the main problem in this case.

3.2. Results

Let us begin the discussion of obtained results from the comparison of the sizes of the wordnet versions stored in the XML format and in the relational databases. Let us also compare the loading times for the three analyzed cases. The sizes and loading times are summarized in Tab. 1, including the sizes with and without indexes for the relational models. The sizes were computed after table optimization, i.e. after using the OPTIMIZE TABLE statement.

Table 1. Wordnet sizes and loading times for XML and database models

Parameter	XML file	Basic database	Extended database
Size w/o indexes [MB]	94.61	110.17	142.73
Size with indexes [MB]	94.61	135.73	165.30
Loading time [s]	7.95	11675.35	13201.52

Source: [Own elaboration]

From the results shown in Tab. 1 it can be noticed that by porting the XML contents into the analyzed databases, the size was increased by approximately 16% and 51%, respectively for the basic and extended model. Adding the indexes increased the size even further – by 43% and almost 75% with respect to the XML size. In terms of loading times, the difference between filling in the basic and the extended database model was equal to about 25 minutes. Note that the loading time for the XML model was the time of reading and parsing the structure of the input file.

The execution times for the simple queries are collected in Tab. 2. It can be observed that the times obtained for the queries run against both database models do not differ significantly. In fact, it was expected, as the queries were only related to the tables that were common for both databases. It is clear that the queries based on XPath are the slowest, although as already mentioned it is

probably caused by the time required to build the DOM. Comparing the average times obtained for the 14 queries, we can note that they are equal to 0.58 s, 0.58 s and 5.87 s, respectively for the basic and extended database models, and for the XML model. Therefore, we conclude that for the simple queries, the time required to perform an XPath query over the XML document is, on average, 10 times larger.

To test the statistical significance of the results, we have set the null hypothesis $H_0: \mu_1 = \mu_2$ and the alternative hypotheses $H_a: \mu_1 > \mu_2$, where μ_1 is the mean run time of the XML model, and μ_2 is the mean run time of the basic or extended database model. Using Student's t-test we have rejected the null hypotheses at $\alpha = 0.01$ significance level in both cases.

Table 2. Execution times obtained for the simple queries (in seconds)

No.	XML file	Basic database	Extended database
1	8.05	0.07	0.07
2	6.32	0.09	0.07
3	5.32	0.19	0.21
4	7.03	0.94	1.03
5	19.07	0.66	0.65
6	4.97	1.90	1.90
7	3.98	0.33	0.28
8	4.39	0.11	0.09
9	5.02	0.12	0.11
10	3.15	0.58	0.51
11	5.51	1.18	1.21
12	3.16	0.97	0.98
13	3.00	0.11	0.09
14	3.18	0.90	0.95

Source: [Own elaboration]

The execution times obtained for the five complex queries are shown in Fig. 3. It can be noticed that the extended model of the database clearly outperforms the remaining two models, with the basic database model being certainly the worst in all five cases. In terms of average values, the execution time of the queries run against the basic database is over 44 times larger than the time of execution against the extended database, and over 12 times larger than the time of execution against the XML file. Testing these results for statistical

significance, we rejected the null hypotheses in all the cases at the $\alpha = 0.01$ significance level¹.

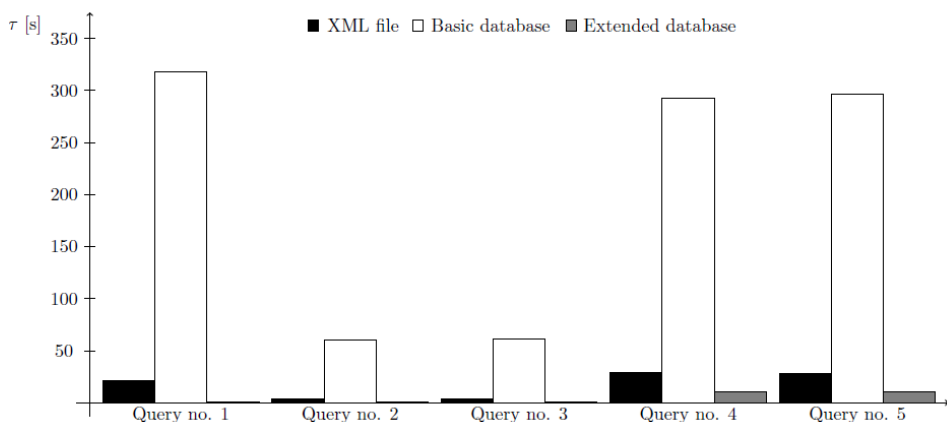


Figure 3. Execution times for complex queries [Own elaboration]

To explain the poor behavior of the basic model let us note that, since the paths are not stored directly in the database, it was necessary to perform multiple queries to obtain the paths we searched for. This process was performed for each synset possessing at least one hypernym or hyponym (depending on the particular query). As the result, the total query execution times were counted in minutes instead of seconds.

Finally, the XML-based access method has shown a similar behavior to the basic database model. The reasons for this effect are two-fold. Firstly, the hypernym/hyponym paths had to be constructed by performing multiple queries over the input file. Secondly, since the number of topmost hypernyms is much larger than bottommost hyponyms, the queries involving hypernymy required more time than the queries involving hyponymy.

4. Conclusions

In the paper we have shown the results of the experimental performance evaluation of different access methods to wordnet data. In particular, we have compared the efficiency of direct XML data access with the access based on relational databases in two versions.

The obtained results did not allow to identify a method that clearly outperforms the other methods in all analyzed cases. In fact, we have observed that a method that performs badly for certain types of queries, can become the fastest method for other query types.

¹ Note that we tested the pairwise null hypotheses, $H_0: \mu_b = \mu_x$, $H_0: \mu_b = \mu_e$, $H_0: \mu_x = \mu_e$, against the alternative hypotheses $H_a: \mu_b > \mu_x$, $H_a: \mu_b > \mu_e$, $H_a: \mu_x > \mu_e$, where μ_x , μ_b and μ_e correspond to the mean run times of the XML, basic and extended models.

Taking the above into account, we plan to investigate the performance of database related access methods further. We plan to make a detailed analysis of the optimizer trace, to spot potential reasons for the observed inefficiencies. Finally, we intend to evaluate some alternative configurations of the database indexes.

Acknowledgements

The research was supported by the research grant no. BKM 2017.

References

1. Clark, J., DeRose, S.: XML Path Language (XPath) Version 1.0. <http://www.w3.org/TR/1999/REC-xpath-19991116> (1999), last access: 26/04/2018.
2. Clark, P., Fellbaum, C., Hobbs, J.: Using and extending WordNet to support question-answering. In: Proceedings of the GWC 2008: 4th Global WordNet Conference. pp. 111-119 (2008).
3. Horák, A., Smrz, P.: VisDic _ Wordnet Browsing and Editing Tool. In: Sojka, P., Pala, K., Smrz, P., Fellbaum, C., Vossen, P. (eds.) Proceedings of the 2nd International WordNet Conference. pp. 136-141 (2003).
4. Horák, A., Smrz, P.: New Features of Wordnet Editor VisDic. Romanian Journal of Information Science and Technology 7(1-2), 1-13 (2004).
5. Huang, Z., Zeng, G., Xu, W., Celikyilmaz, A.: Accurate semantic class classifier for coreference resolution. In: Proceedings of the 2009 Conference on Empirical Methods in Natural Language Processing. pp. 1232-1240 (2009).
6. Jastrzab, T., Kwiatkowski, G., Sadowski, P.: Mapping of Selected Synsets to Semantic Features. In: Kozielski, S., Mrozek, D., Kasprowski, P., Malysiak-Mrozek, B., Kostrzewa, D. (eds.) Beyond Databases, Architectures and Structures. Advanced Technologies for Data Mining and Knowledge Discovery. CCIS, vol. 613, pp. 357-367. Springer International Publishing (2016).
7. Krasnokucki, D., Kwiatkowski, G., Jastrzab, T.: A new method of XML-based wordnets' data integration. In: Kozielski, S., Kasprowski, P., Mrozek, D., Malysiak-Mrozek, B., Kostrzewa, D. (eds.) BDAS 2017. CCIS, vol. 716, pp. 302-315. Springer, Cham (2017).
8. Maziarz, M., Piasecki, M., Rudnicka, E., Szpakowicz, S., Kędzia, P.: plWordNet 3.0 - a Comprehensive Lexical-Semantic Resource. In: Proceedings of COLING 2016, the 26th International Conference on Computational Linguistics: Technical Papers. pp. 2259-2268 (2016).
9. Miller, G.: Nouns in WordNet: A Lexical Inheritance System. International Journal of Lexicography 3(4), 245-264 (1990).
10. Oracle: Mysql 5.6 reference manual. <https://dev.mysql.com/doc/refman/5.6/en/>, last access: 20/04/2018.
11. Postanogov, I., Jastrzab, T.: Ontology reuse as a means for fast prototyping of new concepts. In: Kozielski, S., Kasprowski, P., Mrozek, D., Malysiak-Mrozek, B., Kostrzewa, D. (eds.) BDAS 2017. CCIS, vol. 716, pp. 273-287. Springer, Cham (2017).

Ewaluacja wydajności wyszukiwania relacji przy użyciu słowosieci

Słowa kluczowe: relacyjne bazy danych, XML, wordnet, ontologia, NLP

Streszczenie: Słowosieci (ang. wordnets) zawierające ontologie stanowią semantyczny zbiór słów oraz zależności pomiędzy nimi. W publikacji prezentujemy wyniki badań dotyczących różnych metod dostępu do danych zawartych w słowosieci. Porównujemy te metody, szczególnie patrząc na czas wykonania zapytań. Zapytania te, mają na celu wydobywanie informacji ze słowosieci przechowywanej jako relacyjne bazy danych oraz jako pliki XML. Przedstawione wyniki pokazują, że żadna z metod nie jest uniwersalna i nie daje najlepszych wyników dla każdego zapytania.

Performance evaluation of relations search using wordnets

Keywords: relational database, XML, wordnet, ontology, NLP

Abstract: Wordnets, along with ontologies, are semantic resources storing the information on words and relations among them. In the paper we present the results of the research on different methods of accessing wordnet data. In particular, we evaluate these methods on the basis of the execution time measurements of various queries. The queries retrieve information from wordnets stored as relational databases and XML files. The conducted experiments show that none of the analyzed methods prevails over the others in all cases.

Daniel Krasnokucki¹

Skin segmentation methods

1. Introduction

Segmentation is an interesting and difficult part of image processing. I introduce the topic of skin segmentation and provide basic methods with an extended example of one of them. Apart from analyzing the general process and obstacles, I also propose an extension of methods in which one can use current methods to obtain better results. The motivation for the research stems from the possible applications of skin segmentation in the industry (face and hand recognition and tracking, access systems) and medical purposes [8]. The paper is organized into 4 sections. In Sect. 2 the basic information is provided with elaboration how and why one does use skin segmentation. In Sect. 3 description of datasets together with method of comparing original and segmented picture. In Sect. 3 there is also example of experiment that can be done. Finally, in Sect. 4 summary of the paper with provide future research perspectives is provided.

2. The general concept and models

Generally, the segmentation process can be described as a division of a filtered image into some meaningful structures, which is often the first step in image analysis [1]. The segmentation process is strongly connected with *labelling* – assigning labels to all pixels of obtained structures. The label allows us to identify, to which structure the particular pixel belongs. There are various methods of image detection and segmentation processes, which in that case is an advantage of the skin homogeneity in the domain of color, luminance or texture. Due to characteristic color and texture of human skin and its potency to segment objects, one can model and classify particular pixels or at least predict the probability of their belonging.

2.1. Color models

Main and first methods of skin segmentation are based on different color spaces – the threshold value of the individual components of corresponding color space is used to distinguish skin and non-skin. Two popular color models used in computer graphics and computing among others are HSV and YCbCr color spaces:

¹ Daniel.Krasnokucki@polsl.pl, Institute of Informatics, Silesian University of Technology, Gliwice, Poland

- **HSV** - describes colors (**Hue**) in terms of their shade (**Saturation** or amount of gray) and brightness (**Value**). Model corresponds to the way human eyes see colors,
- **YCbCr** - describe colors by separate out a luma signal (Y') that can be stored with high resolution or transmitted at high bandwidth, and two chroma components (Cb and Cr) that can be bandwidth-reduced, subsampled, compressed, or otherwise processed separately for improved system efficiency. This model is commonly used in a digital video domain. Because this representation makes it easy to decrease or remove completely some redundant color information that our eyes cannot see. It is used in image and video compression standards like JPEG, MPEG1, MPEG2 and MPEG4.

For further analysis and skin detection, let me introduce also types of skin color models that are possible to use:

- *Rule-based models* – based on fixed decision rules defined in various color spaces after analyzing skin-tone distribution,
- *Statistical models* – based on analysis of skin pixel values distribution for a training set of images, in which skin and non-skin areas are identified and annotated.

2.2. Segmentation methods

4 basic methods used for segmentation can be distinguished, those are as follow:

- *region-splitting* – breaking the image into a set of disjoint coherent regions. Initially the whole image is the area of interest. Then, iteratively, an image is divided into smaller areas of interest until all pixels within particular areas satisfy some constraint of similarity. After the split, the merging process is often used to find and joint adjacent regions.
- *region-growing* – opposite to the previous one, the initial sets of small areas is chosen and iteratively merged into bigger one accordingly to similarity constraints.
- *contour based* – process usually starts with edge detection followed by a linking those edge points or is done using active contour model¹.
- *texture based* – it can be done with the identification of specific textures in an image by modeling texture as a two-dimensional gray level variation [2].

2.3. Combined segmentation – the process

In the real world, combination of above methods is used for better efficiency. In this paper combined color- and texture- based segmentation method will be described as an example. Such method was described among others as spatial

¹ ACMs called also as snakes often use an image gradient to force the active contours to move toward the desired object's boundaries [3]

analysis using the introduced texture-based discriminative skin-presence features in [4]. Shown in Fig. 1 simplified process applies to many methods and will be described based on [4] in sect. 3. Fig. 2 presents the example of the original photo and transformed skin probability map. The algorithm that was used is described in [5].

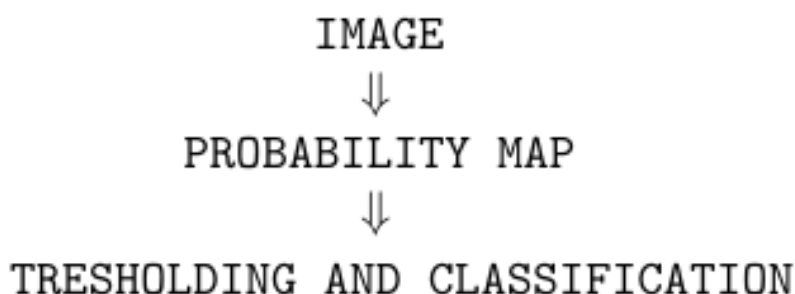


Figure .1 Simplified process of segmentation [Own elaboration]



Figure 4 Skin map examples [Own elaboration based on [4]]

2.4. Obstacles

Accuracy of skin detection using color models is limited. This is mostly because of overlapping between 2 classes of pixels - skin and non-skin, and it is due to low specificity and high variance of human skin. The model can be created to omit the overlapping values, but then many skin pixels could be classified as background, and elseways if the model includes these overlapping values, the number of false-positives (FP) is increased. [5] Although there are also issues with texture analysis, such as features extraction or texture

discrimination and classification, the combination of those 2 models can give good results.

The prove of hardness of skin detection can be shown in the figure 4. The skin was detected using the same algorithm that in the Figure 2, but the difference in accuracy is significant. Color of skin of this man is a bit darker than the previous one and he wears glasses which gives a reflection on the photo. The nevus and the shirt also make the algorithm confused.

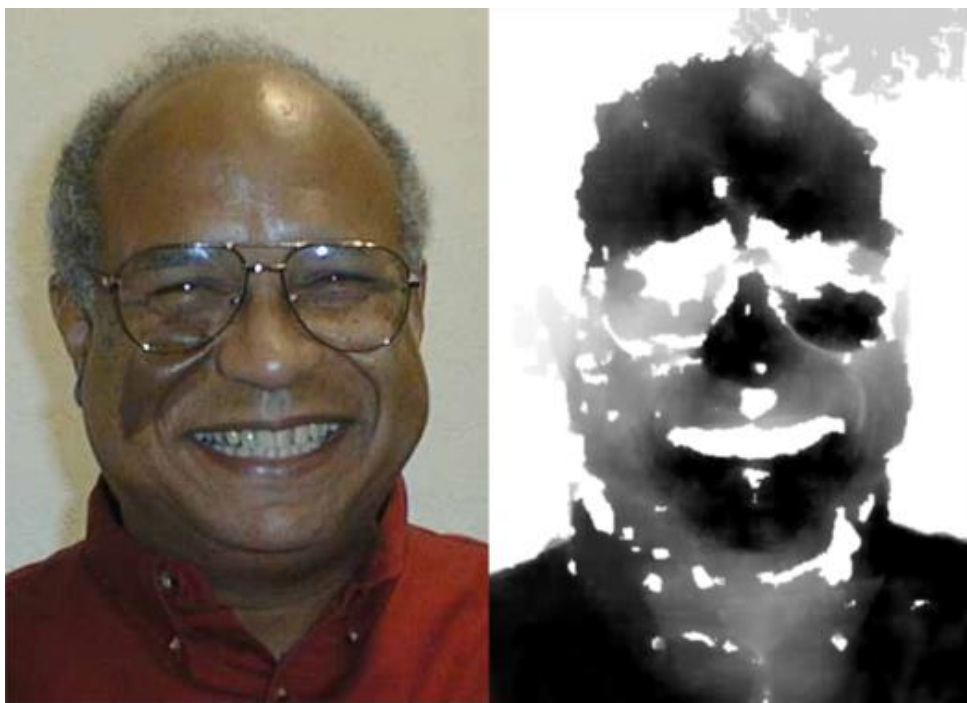


Figure 3 Skin map example – another color [Own elaboration based on [4]]

As can be seen, differences in the people's skin color, feature and appearance have a considerable impact on the accuracy of skin detection. Based on that fact, scientists use more than one factor to detect a skin and try to increase the efficiency by using neural networks with given a representative training set.

3. Experiments examples and possible extensions

In the following subsections I discuss the example of experiment with method description. To have the general overview of experiments, data sets which are prepared for skin segmentation and can be used in those experiments are delineated together with methods of results evaluation. One can repeat the experiments any time with using software mentioned in [4] or [5].

3.1. Hardware specification

All experiments were done on Windows virtual machine with 2GB of RAM, hence the requirements are probably covered on every single computer nowadays. To process more data and to make the process faster, I suggest running it simultaneously and using high quality graphic card.

3.2. Data set

Nowadays, plenty of data sets with people, faces, hands and legs can be found. Furthermore, many of them can be used in skin segmentation software training or experiments. The one that is used widely and was used in described experiment is ECU database [7] which contains images in uncontrolled lighting conditions and some with difficult to segment skin-color objects in the background. The same set was used in many different research papers, thus the comparison of methods could be done.

3.3. Evaluation

The performance of the method can be evaluated using 2 variables – time and accuracy. The time is an important parameter when we think about dynamic, real-time applications of skin segmentation, but the accuracy is more important, especially when we take into account the medical systems. Thus, specific rules for accuracy measurement are applied to evaluate the results. Among others, the comparison of the results from various algorithms can be done by calculating the detection error (dependent on the acceptance threshold set for calculations):

$$\delta = \delta_{fn} + \delta_{fp} \quad (1)$$

with δ_{fn} being false negative rate (i.e. percentage of skin pixels, which are not detected), and δ_{fp} being false positive rate (i.e. percentage of background pixels shown as skin).

3.4. Example

In the presented example, which is widely discussed in [5], skin detection is achieved by following three general steps: (1) skin probability map computation using the Bayesian model, (2) generation of the skin map using the discriminative skin-presence features (DSPF) space, and (3) spatial analysis based on the DSPF skin map. Firstly, computing simple image statistics in several kernels of different dimensions gives them the basic image features (BIFs) which are subsequently subject to Linear Discriminative Analysis, producing the discriminative textural feature (DTF) space. Using that, an input skin probability map can be transformed into the DTF skin map (as shown in Fig. 2), which let us obtain segmentation result as shown in Fig. 3.



Figure 4. Segmentation result [Own elaboration based on [4]]

Mentioned basic image features can be statistical parameters such as median, minimum value and standard deviation as well as combined values (i.e. difference between min and max). All of suggested were applied in above example.

3.5. Future work

Along with continuous development of existing algorithms and extending them with innovative computer science features I plan to work on detection of different skin types and changes in the skin, to have possibility to detect and recognize skin diseases such as albinism. The general idea is to use convolutional neural networks and write a software in Python using tensor flow and other components. Deep learning application for training with convolutional neural networks will be the extension of current methods and should give better performance.

3.5.1. Convolutional neural networks

One of the ideas for extending the work in this topic is using convolutional networks. Convolutional Neural Networks (CNNs or ConvNets) are type of Neural Networks that are proven being very effective in areas such as image recognition and classification. The network derives the name from the convolution operator. The main purpose of the operator regarding CNNs is to extract features from the input image. Convolution preserves the spatial relationship between pixels by learning image features with small square partials of input data.

3.6. Comparison of different methods of skin detection

Below table presents the comparison of methods based on [10]. For this particular comparison in the study authors employ the following metrics: the receiver operating characteristics (ROC) and respective area under curve (AUC) and equal error rate (1-EER). Data are

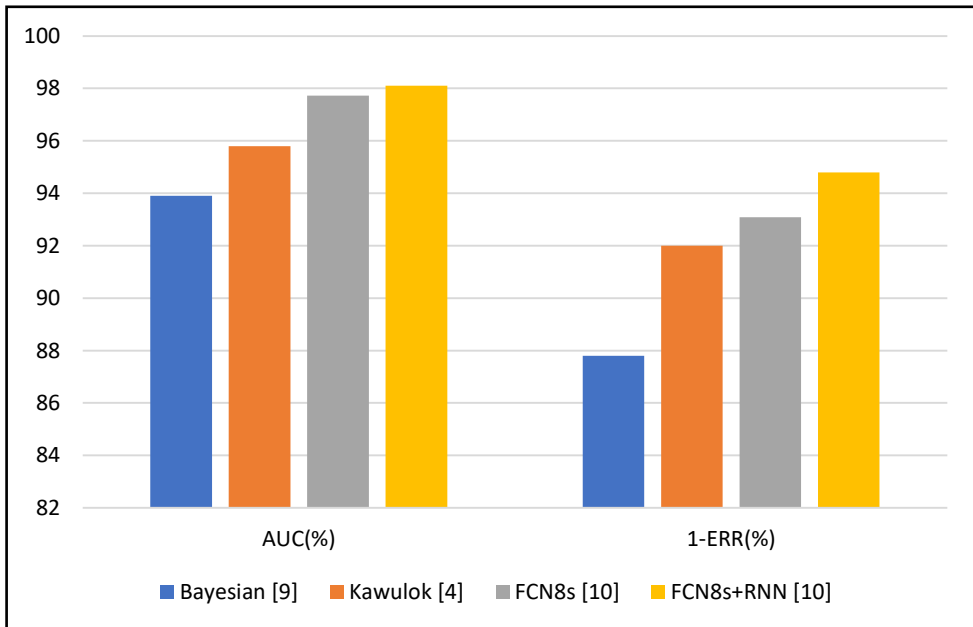


Figure 5. Performances of different skin detection algorithms on the ECU dataset

[Own elaboration based on [10]]

4. Conclusions

In the paper I have shown the basic methods of skin segmentation. The general process with some advanced methods and description of particular steps was presented for one method. As could be observed the method works well and can be used for industrial and medical purposes, which is the inspiration for further development. Comparison of presented method to methods based on deep learning shows potential advantages of posterior. Taking the above into account, I plan to investigate the limit of performance of those methods and extending the methods using deep learning, which can increase the efficiency of classification, thus segmentation. I plan to make a detailed analysis of the future results and extend the research to segment part of the skin with diseases.

References

1. <http://www.cs.uu.nl/docs/vakken/ibv/reader/chapter10.pdf>.
2. Bhosle, V.V., Pawar, V.P.: Texture segmentation: different methods.

3. Huang, C., Zeng, L.: An Active Contour Model for the Segmentation of Images with Intensity Inhomogeneities and Bias Field Estimation. *PLOS ONE* 10(4), e0120399 (apr 2015).
4. Kawulok, M., Kawulok, J., Nalepa, J.: Spatial-based skin detection using discriminative skin-presence features. *Pattern Recognition Letters* 41, 3-13 (May 2014).
5. Kawulok, M., Kawulok, J., Nalepa, J., Smolka, B.: Self-adaptive algorithm for segmenting skin regions. *EURASIP Journal on Advances in Signal Processing* 2014(1) (nov 2014).
6. Mahmoodi, M.R.: High Performance Novel Skin Segmentation Algorithm for Images With Complex Background. *ArXiv e-prints* (Jan 2017).
7. Phung S.L., Chai D., B.A.: Adaptive skin segmentation in color images. In: *Proceedings of IEEE ICASSP*. p. 353-356 (2003).
8. Szeliski, R.: *Computer Vision, Algorithms and Applications*, chap. Segmentation, pp. 235-271. *Texts in Computer Science*, Springer-Verlag London Limited (2011).
9. S. L. Phung, A. Bouzerdoum, and D. Chai, "Skin segmentation using color pixel classification: Analysis and comparison," *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.*, vol. 27, no. 1, pp. 148–154, Jan. 2005.
10. Haiqiang Zuo, Heng Fan, Erik Blasch, Haibin Ling; Combining Convolutional and Recurrent Neural Networks for Human Skin Detection. *IEEE Signal Process. Lett.* 24(3): 289-293 (2017).

Metody segmentacji skóry

Słowa kluczowe: rozpoznawanie skóry, segmentacja, modele koloru skóry

Streszczenie: Segmentacja obrazów to jedna z najstarszych i najszerzej rozwijanych dziedzin wizji komputerowej. Jej częścią jest segmentacja skóry, która często wykorzystywana jest w systemach biometrycznych i medycznych, jak rozpoznawanie twarzy, śledzenie twarzy lub rąk, rozpoznawanie gestów. Celem tej pracy jest zachęcenie czytelnika do zagłębienia się w temat i dalszych badań nad rozpoznawaniem skóry z obrazów. W publikacji pokazanych jest kilka prostych metod segmentacji oraz ich różnice. Jedna z metod została omówiona szerzej, dla pokazania dalszych prac.

Skin segmentation methods

Keywords: skin recognition, segmentation, skin color models

Abstract: Image segmentation can be considered as one of the oldest and the most widely studied area of computer vision. Skin segmentation is part of that and is widely used in biometric applications such as face detection and recognition, face tracking and hand gesture recognition [6]. A purpose of this paper is to encourage readers to further study the topic of skin segmentation. In the paper I present few possible methods of skin segmentation. I analyse the differences of the methods and present one chosen for further development.