



I Międzynarodowa Interdyscyplinarna Konferencja Doktorantów Uczelni Technicznych

Redakcja:

dr inż. Mirosław Bonek
mgr inż. Tomasz Gawel
mgr inż. Łukasz Kohlbrenner

Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Politechnika Śląska



Gliwice-Ustroń, 2016

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. Tomasz Gawęł, mgr inż. Łukasz Kohlbrenner

Recenzenci:

M. Adamiak, K. Dohn, P. Dydo, S. Dykas, E. Tillová, D. Gąsiorek, G. Kokot, J. Konieczny,
M. Karmarż, D. Król, K. Lukaszewicz, A. Kuizor, K. Labisz, A. Michna, M. Roszak,
J. Szlązak, M. Turek, J. Żmudzki

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 IMiB
Gliwice 2016

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: 30.09.2016

ISBN 978-83-65138-15-6

Słowo wstępne

Szanowni Państwo!

I Międzynarodowa Interdyscyplinarna Konferencja Doktorantów Uczelni Technicznych została zorganizowana w dniach 11-12.03.2016 roku w Hotelu Jaskółka w Ustroniu. Liczba uczestników przekroczyła 50 osób.

Motyw przewodni konferencji to przegląd prac naukowo badawczych realizowanych przez doktorantów Politechniki Śląskiej. W trakcie trwania I Międzynarodowej Interdyscyplinarnej Konferencji Doktorantów Uczelni Technicznych wszyscy uczestnicy przedstawili swoje osiągnięcia naukowe w formie prezentacji multimedialnej. Podczas trwania konferencji odbyły się szkolenia i warsztaty dla uczestników zorganizowane przez Biuro Karier Studenckich Politechniki Śląskiej.

Autorami poszczególnych artykułów zamieszczonych w niniejszej publikacji są młodzi, zdolni doktoranci Politechniki Śląskiej oraz Uniwersytetu Żylińskiego w Żylinie (Słowacja). Czytelnik ma możliwość zaznajomienia się z różnorodną i innowacyjną tematyką naukowo-badawczą realizowaną obecnie na poszczególnych Wydziałach Politechniki Śląskiej i Uniwersytetu Żylińskiego.

Dziękujemy wszystkim uczestnikom I Międzynarodowej Interdyscyplinarnej Konferencji Doktorantów Uczelni Technicznych za przybycie, aktywny udział oraz ciekawą merytoryczną dyskusję. Organizatorzy konferencji dziękują bardzo za obecność i wystąpienie Jego Magnificencji Rektora Politechniki Śląskiej prof. dr hab. inż. Andrzejowi Karbownikowi oraz Kierownikowi Biura Karier Studenckich Pani Małgorzacie Sołyńskiej-Rąb za ufundowane nagród i przygotowanie części warsztatowo-szkoleniowej. Dziękujemy również za przybycie i udział w merytorycznej dyskusji w trakcie trwania konferencji przedstawicielom przemysłu: Pani Ewie Barańskiej (General Motors Manufacturing Poland) oraz Pani Mirosławie Lepiarczyk-Ziółko (Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji w Rybniku).

dr inż. Mirosław Bonek
mgr inż. Tomasz Gawęł
mgr inż. Łukasz Kohlbrenner

Komitet Organizacyjny I Międzynarodowej Interdyscyplinarnej Konferencji Doktorantów Uczelni Technicznych

Przewodniczący Konferencji:

dr inż. Mirosław Bonek

dr inż. Rafał Babilas

dr inż. Mariusz Król

Komitet Organizacyjny Konferencji:

mgr inż. Tomasz Gaweł

mgr inż. Anna Kiljan

mgr inż. Anna Filipowska

mgr inż. Grzegorz Gembalczyk

mgr inż. Łukasz Kohlbrenner

mgr inż. Magdalena Grygiel-Pradelok

Spis treści

Fatigue properties of 40NiCrMo7 after surface strengthening by shot peening	
Denisa Závodská, Mario Guagliano, Otakar Bokůvka, Libor Trško.....	3
Wpływ ceramicznego wypełniacza na strukturę i własności mechaniczne otrzymanych kompozytów na osnowie PMMA	
Katarzyna Basa, Wojciech Pakiela	10
Symulacja Numeryczna Zderzenia Pojazdu ze Słupem Oświetleniowym	
Wojciech Danek, Mariusz Pawlak	22
Wybrane rozwiązania technologiczne zgazowania paliw stałych na przykładzie węgla i odpadów	
Grzegorz Gałko.....	33
Klasyfikacja zapasów materiałowych– studium przypadku	
Agnieszka Gaschi-Uciecha.....	43
Innowacje społeczne w kontekście poprawy jakości życia	
Katarzyna Katana.....	52
Triangulacyjna metodologia badania społecznie odpowiedzialnych innowacji	
Remigiusz Kozubek	60
Analiza zdarzeń ze skutkiem śmiertelnym w kopalniach węgla kamiennego	
Ewa Matuszewska.....	72
Wpływ stężenia masowego nanocząstek ZnO na własności optyczne cienkich warstw kompozytowych PVP/ZnO	
Wiktor Matysiak, Tomasz Tański, Paweł Jarka, Przemysław Snopiński, Łukasz Krzemiński, Maciej Wiśniowski	82
Analiza częstotliwości drgań własnych elementów wykonanych z materiałów kompozytowych o niejednorodnym rozkładzie przestrzennym włókien	
Witold Ogierman.....	92
Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne z polielektrolitem	
Magdalena Szindler	103
Struktura i własności stopu aluminium z magnezem po procesie przeciskania przez kanał kątowy (ECAP)	
Przemysław Snopiński, Tomasz Tański, Wiktor Matysiak, Łukasz Krzemiński, Maciej Wiśniowski	116
Wyzwania w eksperymentalnych badaniach uszczelnień labiryntowych maszyn wirnikowych	
Artur Szymański	124

Stopowanie tytanu za pomocą lasera dużej mocy Maciej Wiśniowski, Tomasz Tański, Wiktor Matysiak, Przemysław Snopiński, Łukasz Krzeziński	138
Niezawodność systemów dystrybucji a ich odporność na działanie szkodliwych czynników zewnętrznych Mateusz Zaczyk	148
Metodologia wytwarzania wycisku pod model dzielony w protetyce stomatologicznej Magdalena Zorychta	157
Badania nad elektrodialitycznym zmiękczeniem solanek kopalnianych Dorota Babilas, Joanna Bok-Badura, Piotr Dydo	166
Struktura i własności mechaniczne stopu Co-Cr stosowanego w stomatologii Magdalena Wawrzyczek, Bogusław Ziębowicz, Anna Ziębowicz, Daniel Pakuła	175
Charakterystyka technik ekstrakcyjnych stosowanych do wydzielania wybranych pestycydów z bulwy ziemniaka Magdalena Kurek, Izabela Manikowska, Hanna Barchańska	184

Denisa Závodská¹, Mario Guagliano², Otakar Bokůvka³, Libor Trško⁴

Fatigue properties of 40NiCrMo7 after surface strengthening by shot peening

1. Introduction

High cycle fatigue has a major concern in durability and design of engineering components and structures. This concern has led to increased researched activities in high cycle fatigue, including basic understanding of failure mechanism, development of new experimental techniques, life-prediction methods and analysis methods [1].

Surface strengthening could be performed by various methods such as for example: ultrasonic surface attrition, deep rolling, shot peening and so on [2]. An effective and important surface treatment, widely used is shot peening. Shot peening is a cold working process, where the surface strength of a metal components is improved. During the process of shot peening, a significant amount of small balls with kinetic energy impact on the surface of components which causes the plastic and elastic deformation in the surface layer. The repeated impacts refine the microstructure at surface and subsurface regions, which makes the nucleation and propagation of fatigue crack more difficult. At least the surface mechanical properties after shot peening treatment are crucial to the application of material [3-5].

2. Aim of study

The main aim of the study is to experimentally investigate the relationship between the values of residual stress and surface roughness after shot peening and the fatigue properties of steel 40NiCrMo7 during rotating bending fatigue tests ($R = -1$, $T = 20 \pm 10$ °C, $f = 30$ Hz).

¹denisa.zavodska@fstroj.uniza.sk, University of Žilina, Faculty of Mechanical Engineering, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovakia

²mario.guagliano@polimi.it, Politecnico di Milano, Department of Mechanics, Via La Masa 1, 20158 Milano, Italy

³otakar.bokuvka@fstroj.uniza.sk, University of Žilina, Faculty of Mechanical Engineering and Research Centre of University of Žilina, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovakia

⁴libor.trsko@rc.uniza.sk, University of Žilina, Research Centre of University of Žilina, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovakia

3. Experimental material and surface treatment

As an experimental material was used high-strength low alloy steel 40NiCrMo7. The experimental material was in a state after heat treatment, which consisted of quenching from 850°C to mineral oil and tempering at 600°C for 1h, cooling in the calm air. The chemical composition of 40NiCrMo7 is given in the Table 1 and mechanical properties obtained by standard tensile test are represented in Table 2. The final microstructure is consist of high tempered martensite and residual austenite, shown in the Fig. 1.

Table 1. Chemical composition of 40NiCrMo7 low alloy steel (in wt. %)

C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu
0.389	0.29	0.68	0.003	0.009	1.81	0.84	0.23	0.09

Table 2. Mechanical properties of 40NiCrMo7 low alloy steel

Yield point [MPa]	UTS [MPa]	Ductility [%]	Hardness HV10
1170	1292	14.8	180

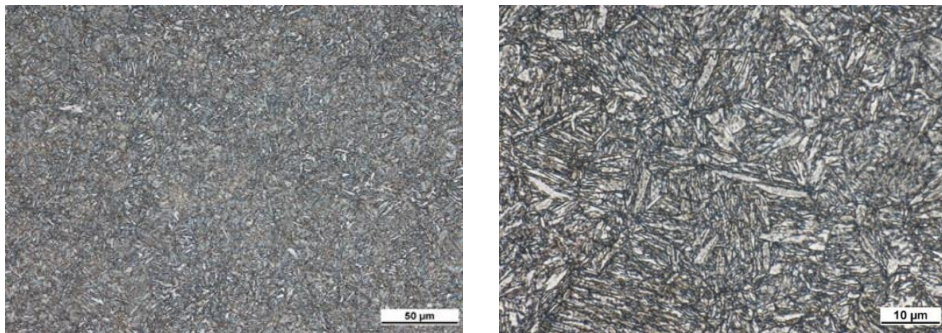


Fig. 1 Microstructure of 40NiCrMo7 low alloy steel (a) and in detail (b), etch. 3 % Nital

The shot peening treatment of specimen was carried out with use of the following parameters: Almen intensity 12A with coverage 100%, cast steel balls media (S170) with diameter of 0.43 mm and subsequently the surface was shot peened with glass beads to decrease the final roughness.

For fatigue life analysis were used shot peened specimens – notched specimen (12 PCS), Figure 2, with geometry according to ISO 1143. Specimens were tested with the aim to determine the fatigue limit σ_c at $N = 3 \times 10^6$ cycles. The gage length diameter was $d_0 = 6$ mm with the notch concentration factor $K_t = 2$ [6].

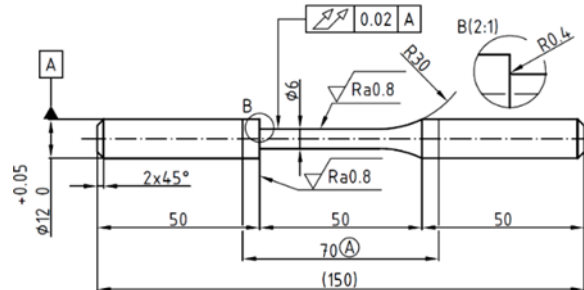


Fig. 2. The shape and the dimension of notched specimens

4. Results

4.1. Residual stress measurement

Quantitative values of the residual stresses in the material were obtained with use of X-Stress 3000 Stress Tech device (Cr radiation $K\alpha$, irradiated area 1 mm², $\sin^2\psi$ method, diffraction angles (2θ) scanned at different ψ angles ranging from -45° to 45°). Further FWHM parameter (Full Width at Half Maximum) was obtained during measurement of residual stresses and is defined as a width of the diffraction peak at half of its height. The parameter can be considered as a comparative index of the surface work hardening.

Residual stress profiles of shot peened smooth specimens were measured in the middle of the specimen, where the nominal diameter is 6 mm and the residual stresses of shot peened notched specimen were measured on the $\phi 6$ mm diameter along the notch. To obtain dependence of the residual stresses on the distance from the original surface was used electro-polishing process. The residual stresses were measured on the fatigue specimens also after the end of a run-out test.

In the Figure 3, where is dependence of residual stresses on the distance from the original surface, is evident that shot peening has been successful in accumulation of high values of compressive residual stresses in the surface layers of material. It was observed, if residual stress measurement was performed on a run-out specimen, that substantial part of the residual stresses has relaxed during the fatigue loading. During the fatigue loading is the relaxation of the residual stresses mainly connected with micro-plastic deformation process.

In the Figure 4 is shown dependence of FWHM (Full Width at Half Maximum) vs. depth, while FWHM gradually decreases in depth under the original surface. In this specific case the parameter FWHM could be understood as the index of work hardening. The decrease of the FWHM correspond to decrease of the residual stresses and confirms that under 0.2 mm the original surface shot peening had no effect.

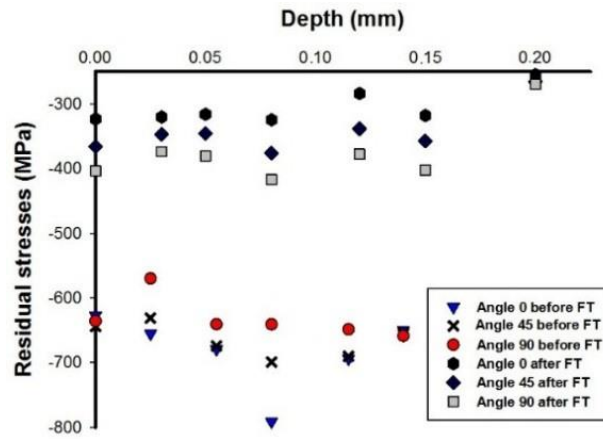


Fig. 3 Distribution of residual stresses, shot peened specimens before and after fatigue tests

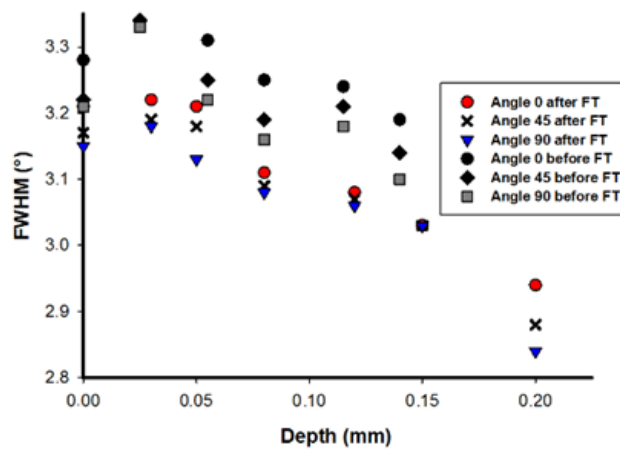


Fig. 4 Distribution of FWHM, shot peened specimens before and after fatigue test

4.2. Fatigue tests

In a high cycle region were carried out rotating bending fatigue tests of low alloy steel 40NiCrMo7 at frequency $f = 30$ Hz, temperature $T = 20 \pm 5$ °C, stress asymmetry ratio $R = -1$ with using testing device Italsigma (Department of Mechanics, in Politecnico di Milano, Italy). Determination of fatigue limit σ_a was performed with use the staircase method. Results of fatigue tests of shot peened notched specimen were compared with work [7], where the identical steel was analysed in the as-machined stated with the same specimen geometry. Fatigue tests for shot peened specimen were carried out in the range of stress amplitudes from $\sigma_a = 540$ MPa to $\sigma_a = 460$ MPa and the value of fatigue limit

was determined for $N_c = 3 \times 10^6$ cycles as $\sigma_c = 460$ MPa on a level with 5% failure probability. On the fatigue life of 40NiCrMo7 had a positive effect application of shot peening and the fatigue strength in the high cycle fatigue region was meaningly increased.

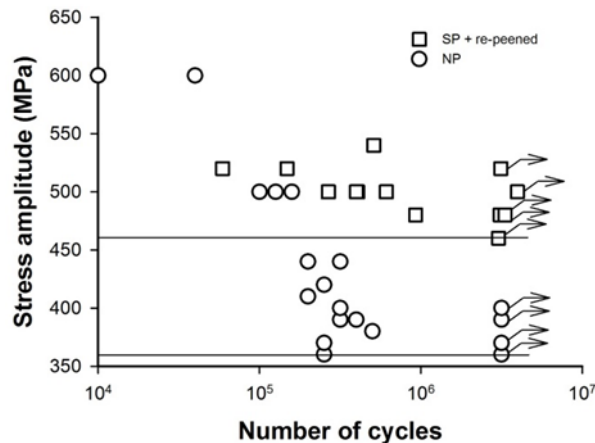


Fig. 5 Comparison of not peened and shot peened 40NiCrMo7 S-N diagrams and horizontal lines represents levels with 5% failure probability

4.3. Fracture surface

Fracture surface analysis uncovered several fatigue cracks initiation along the circumference of the specimen (Fig. 6a). Fatigue cracks are subsequently distributed through the cross section according to transcrystalline fatigue mechanism (Fig. 6b). After shot peening were created dimples, which are equally distributed on the circumference and have a similar distribution of stress under their tip.

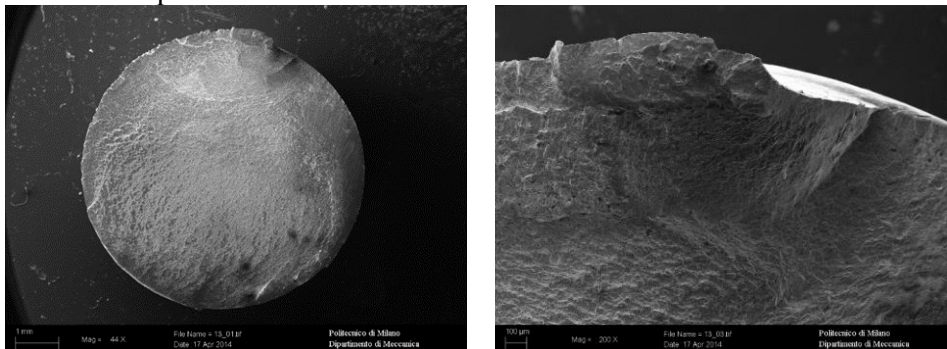


Fig. 6 Multiple fatigue crack initiation (a) and transcrystalline fatigue crack mechanism (b), specimen $\sigma_a = 500$ MPa with $N_f = 511\,000$ cycles

5. Discussion

One of the main factors, which is determining fatigue strength of the notched specimens is a step stress gradient on a specimens and structural components created by notch. Shot peening is able to distribute and eliminate the step stress gradient by creation of a compressive residual stress field. The main negative effect of the shot peening treatment is increasing surface roughness. For the purpose of decreasing of the final surface roughness after primary shot peening was performed secondary peening with use of glass beads which removes the sharp edges of the dimples created during the primary peening process. Shot peening treatment with Almen intensity 12A and coverage of 100% followed by secondary peening with used of glass beads to decrease the surface roughness increased the fatigue limit from $\sigma_c = 360$ MPa to $\sigma_c = 460$ MPa (determined for $N_c = 3 \times 10^6$ cycles), what is improvement for almost 28%.

The probable reason of the fatigue life decrease after the glass beads peening can be found by comparison of the residual stress profiles. Secondary glass beads peening has changed the residual stress distribution in the sub-surface material layers. After primary peening with 12A intensity and coverage of 100 % the compressive residual stresses reached maximal value of -800 MPa and the strengthening effect was lost in depth of approx. 0.12 mm under the original surface. After secondary peening the maximal value of compressive residual stresses reached only about -700 MPa, however the residual stress field is shifted deeper and reaches value of 0.2 mm under the original surface. It seems that the fatigue life improvement effect is more about the maximal value of compressive residual stresses than about the depth of the residual stress field. Even when the roughness was considered and specimens with better roughness had lower fatigue limit, also other factors as for example surface integrity need to be considered to verify this statement.

Dimples, which were created after shot peening and are evenly distributed on the circumference have a similar distribution of stress under their tip. It means that treatment provides very similar terms for fatigue crack initiation along the notch. After very similar number of loading cycles are initiated many short cracks. However even presence of more and sharper notches in this area of the main notch was overcome by the surface strengthening effect by compressive residual stresses. Thanks to the initiation of the several long fatigue crack is observed on the fracture surface, which have propagated toward to the core of the specimen. If it is reached the critical cross section, the rest of the specimen was broken by static fracture.

Conclusions

According to experimental works carried out on 40NiCrMo7 low alloy steel after shot peening can be concluded:

- Shot peening of notched specimens was able to improve the fatigue limit

from $\sigma_c = 360$ MPa to $\sigma_c = 460$ MPa, what is almost 28 % improvement.

- Fatigue life improvement is connected with accumulation of compressive residual stresses which reach value of -700 MPa and reach depth of 0.2 mm under the original surface. Micro-plastic deformation during cyclic loading caused partial relaxation of the residual stresses and after run-out number of loading cycles they have decreased to -350 MPa.
- Shot peening treatment creates equal notch distribution on the circumference of the primary notch what causes multiple fatigue crack initiation.

Acknowledgment

The research was supported by VEGA č. 1/0123/15 and APVV-14-0096.

References

1. Bojanowicz P., Kopas P., Ulewicz R., Nový F. *Very high cycle regime fatigue of SGRJ35 steel*, Materials Engineering, (2015), p. 28-29.
2. Torres A., Voorwald H. *An evaluation of shot peening, residual stress and stress relaxation on the fatigue life of AISI 4340 steel*, Int. J. Fatigue, (2002), p. 877-886.
3. Webster G., Ezeilo A. Int. J. Fatigue, 23 (2001), p. 375-383.
4. Farrahi G., Lebrijn J., Courtain D. Fatigue Fract. Eng. Mater. Structure, 18 (1995), p. 211-220.
5. Xiea L., Wenc Y., Zhand K., Wanga L., Jianga Ch., Jie V. *Characterization on surface mechanical properties of Ti-6Al-4V after shot peening*. Journal of Alloys and Compounds, 666 (2016), p. 66-70.
6. Miková K., Bagherifard S., Bokůvka O., Guagliano M., Trško L. *Fatigue behavior of X70 microalloyed steel after severe shot peening*, International Journal of Fatigue, (2013), p. 33-42.
7. Bagherifard S., Colombo Ch., Guagliano M. *Application of different fatigue strength criteria to shot peened notched components*. Fracture Mechanics based approaches, (2013), p. 1-8.

Fatigue properties of 40NiCrMo7 after surface strengthening by shot peening

This work deals with analysis of fatigue life of steel 40NiCrMo7 after shot peening. In the theoretical part of this work is summarized actual knowledge about material fatigue, surface treatment by shot peening and characteristics of steels. In the experimental part were evaluated tensile tests of steel 40NiCrMo7, residual stresses, fatigue tests in high cycle region and was evaluated the microstructure of the experimental material.

Katarzyna Basa¹, Wojciech Pakieła²

Wpływ ceramicznego wypełniacza na strukturę i własności mechaniczne otrzymanych kompozytów na osnowie PMMA

1. Wprowadzenie

W protetyce stomatologicznej żywica poli(metakrylanu metylu) jest szeroko stosowanym materiałem między innymi na płyty protez stomatologicznych. Materiały na bazie PMMA posiadają wyższy moduł sprężystości niż materiały termoplastyczne formowane wtryskowo takie jak poliamid lub acetal [1÷2] oraz mniejszą tendencję do zmian koloru w czasie użytkowania pomimo wyższej nasiąkliwości i rozpuszczalności [3÷4].

Najważniejszymi zaletami materiałów na bazie PMMA są [5]:

- własności estetyczne – kolor zbliżony to naturalnego, transparentność,
- możliwość stosunkowo prostej naprawy detali z niej wykonanych,
- łatwość pracy z materiałem w czasie przygotowywania protez.

Wadami materiałów na bazie PMMA są [6÷8]:

- własności mechaniczne – możliwość uszkodzenia w czasie użytkowania, wypadku.

Istnieje wiele metod poprawy własności mechanicznych protez wykonanych z PMMA. Najczęściej stosowaną jest dodawanie do materiału bazowego nanowypełniaczy, w tym wypełniaczy ceramicznych. W nielicznych wypadkach zdarza się jednak, że dodanie nanowypełniaczy do materiału bazowego powoduje obniżenie własności mechanicznych [9÷15].

W niniejszej pracy badawczej zbadano wpływ dodania wypełniacza ceramicznego (fosforanu srebrowo-sodowo-wodorowo-cyrkonowego) do żywicy akrylowej (poli(metakrylan metylu)). Zasadniczym celem pracy była analiza morfologiczna otrzymanych kompozytów oraz badania właściwości mechanicznych w tym twardości oraz odporności na zużycie ściernie.

¹ katarzyna.basa@polsl.pl, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, www.polsl.pl

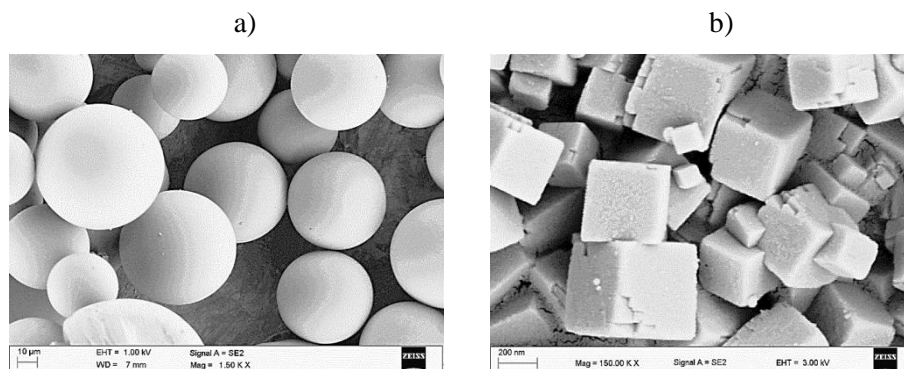
² wojciech.pakieła@polsl.pl, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, www.polsl.pl

2. Cel pracy

Celem pracy była analiza mikrostrukturalna materiału bazowego oraz otrzymanych kompozytów (z różnym udziałem wagowym wypełniacza ceramicznego). Ponadto analizie poddano własności mechaniczne. W celu określenia wytrzymałości oraz odporności na zużycie ściernie wykonano pomiary twardości metodą kulkową oraz odporności na zużycie ściernie metodą „ball-on-disc”.

3. Materiały i metody

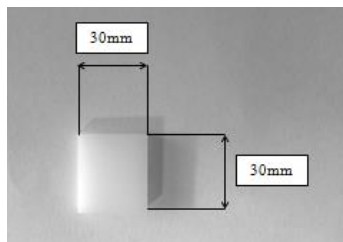
Materiał do badań stanowiła żywica akrylowa Meliodent (Heraeus Kulzer, Germany) (rys. 1a) oraz fosforan srebrowo-sodowo-wodorowo-cyrkonowy AlphaSan RC2000 (Milliken Chemical, USA) (rys. 1b). Wypełniacz ceramiczny „wprowadzono” do żywicy akrylowej w różnych udziałach wagowych: 0,5; 1 oraz 4% poprzez mieszanie w jednostanowiskowym planetarnym młynku kulowym Pulverisette 5 (Fritsch, Germany). Proces mieszania realizowano w czasie 5 min z prędkością obrotową młynka 400 rpm.



Rysunek 1. Materiał wyjściowy do badań: a) żywica Meliodent (Heraeus Kulzer, Germany); b) Fosforan srebrowo-sodowo-wodorowo-cyrkonowy AlphaSan RC2000 (Milliken Chemical, USA) [opracowanie własne]

Próbki (o wymiarach 21 x 21 x 2 mm) do badań mikroskopowych przygotowano zgodnie z procedurą puszkowania i spolimeryzowano w polimeryzatorze Prothyl Polimer (Zhermack, Italy) stosownie do wymagań producenta. Po spolimeryzowaniu wszystkie próbki zostały wyszlifowane na szlifierko - polerce ręcznej LaboPol-25 (Struers, Germany) do osiągnięcia ostatecznych wymiarów: 20 x 20 x 1,5 mm. Podczas szlifowania stosowano kolejno papiery ściernie o gradacji 60, 30 oraz 15 μm. W celu zabezpieczenia polimerowych próbek przed nagrzaniem do zbyt wysokiej temperatury mogącej wpłynąć na obniżenie własności mechanicznych materiałów w trakcie szlifowania zastosowano intensywnie chłodzenie strumieniem wody. Następnie wszystkie

próbki celem otrzymania przełomu schłodzone w ciekłym azocie i złamano mechanicznie. Przed obserwacjami w elektronowym mikroskopie skaningowym przełamane powierzchnie zostały wytrawione chemicznie w kwasie ortofosforowym 85% przez okres 15s oraz napyłono srebrem. Obserwacje struktury przełomów oraz analizę składu chemicznego wykonano na skaningowym mikroskopie elektronowym Supra 35 firmy Zeiss wyposażony w detektor rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS. Obserwacje mikroskopowe przeprowadzono przy napięciu przyspieszającym od 1 do 3kV oraz odległości działa od próbki $WD=3-6\text{mm}$. Analiza składu chemicznego z zastosowaniem detektora EDS wykonano przy napięciu przyspieszającym od 10 do 20kV oraz $WD=15\text{mm}$. Próbki do badań twardości wykonano zgodnie z procedurą przyjętą do przygotowania materiału analizowanego w elektronowym mikroskopie skaningowym (rys. 2). Ostateczne wymiary próbek do pomiarów twardości wynosiły: 30 x 30 x 2 mm. Celem uniknięcia selektywnego (wybiórczego) badania zastosowano pomiary twardości metodą kulkową. Badania twardości metodą kulkową przeprowadzono na twardościomierzu Zwick GmbH & Co. D-59079 Ulm firmy Zwick/Roell. Celem wyznaczenia wartości średnich wykonano po 10 pomiarów dla jednej próbki.



Rysunek 2. Próbki do badań twardości [opracowanie własne]

Odporność na zużycie ściernie badanych materiałów zweryfikowano przy pomocy testu trybologicznego „ball on disk” na urządzeniu Tribometer firmy CSM Instruments. Podczas testu jako przeciwpróbkę zastosowano ceramiczną kulkę (Al_2O_3) o średnicy 6mm. Podczas badania trybologicznego ceramiczna przeciwpróbka przemieszczała się po badanej powierzchni ze stałą prędkością liniową 3cm/s na promieniu 2,5 mm przez dystans 200m ze stałym dociskiem 15N. Test odporności na ścieranie realizowano w mikrokomorze środowiskowej umożliwiającej przeprowadzenie badań trybologicznych w środowisku sztucznej śliny. Skład roztworu sztucznej śliny przedstawiono w tab. 1. Kształt wytarcia oraz intensywność a także chropowatość powierzchni zużycia określono za pomocą mechanicznego profilometru stykowego Sutronic 25 firmy Taylor Hobson. Badane powierzchnie przed pomiarem wstępnie oczyszczono sprężonym powietrzem a następnie płukano w płuczce ultradźwiękowej przez 5 minut w wodzie demineralizowanej przy temperaturze 35°C. Ponadto otrzymany

śląd wytarcia poddano analizie w mikroskopie skaningowym Supra 35 firmy Zeiss wyposażonym w detektor mikroanalizy rentgenowskiej EDS.

Tabela 1. Skład sztucznej śliny zastosowanej do badań [opracowanie własne]

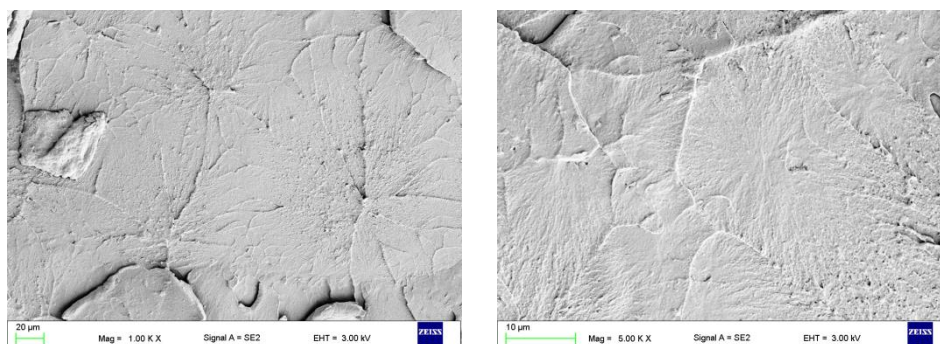
Składnik	Udział
NaCl	0,4 g/l
KCl	0,4 g/l
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,69 g/l
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,79 g/l
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,005 g/l
Mocznik	1,0 g/l
Woda destylowana	1 l

4. Analiza wyników badań

Na podstawie obserwacji w elektronowym mikroskopie skaningowym wytrawionych (kwas ortofosforowy - 85%) powierzchni przełomów ujawniono strukturę złożoną z „perełek” pochodzących z wyjściowego proszku żywicy. Ten sposób polimeryzacji wpływa na zmniejszenie skurczu materiału. Jest to typowa struktura dla tego typu żywic. Jednocześnie na powierzchni przełomów akryli nie ujawniono pęknięć, nieciągłości materiału i porowatości mogących negatywnie wpływać na obniżenie własności mechanicznych, trybologicznych i użytkowych gotowych produktów. Brak wewnętrznych wad materiału jednocześnie wskazuje na prawidłowo przebiegający proces polimeryzacji przygotowanych próbek. Strukturę przełomów badanych materiałów akrylowych bez dodatku wypełniacza przedstawiono na rys. 3.

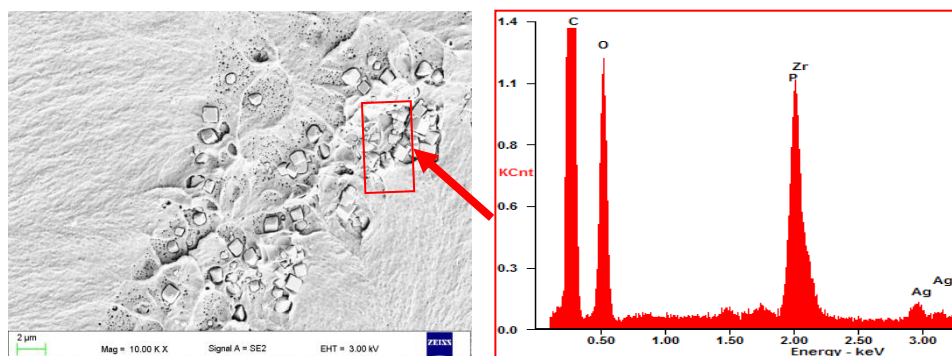
a)

b)



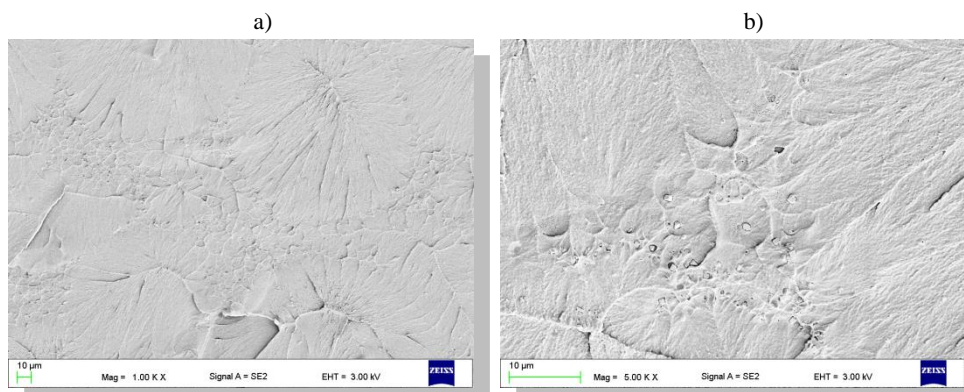
Rysunek 3. Topografia przełomów akrylu bez dodatków wypełniacza [opracowanie własne]

Obecność wprowadzonego do akrylowej osnowy wypełniacza potwierdzono przy pomocy detektora rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS. Wynik analizy składu chemicznego przedstawiono na rys. 4.



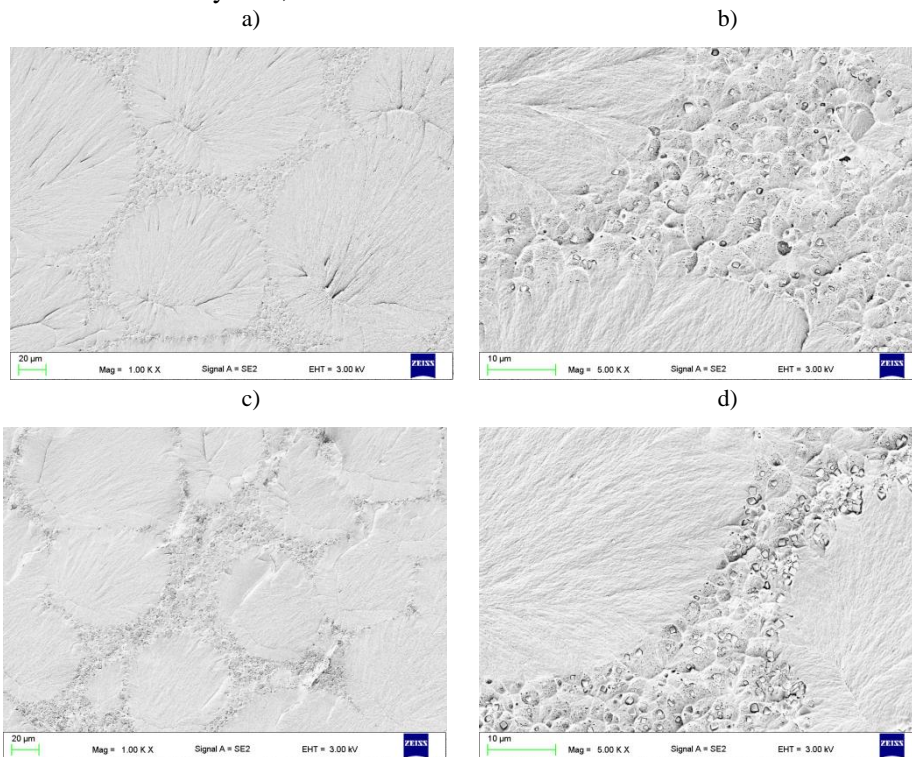
Rysunek 4. Mikroanaliza rentgenowska EDS; materiał kompozytowy – 4% wypełniacza [opracowanie własne]

Obserwacje mikroskopowe materiałów akrylowych z dodatkiem wypełniaczy również nie wykazały wad materiału w postaci nieciągłości, jam skurczowych, pęknięć i porowatości. Na powierzchni przełomów z najmniejszym udziałem wprowadzonego wypełniacza (0,5%) ujawniono nieliczne, równomiernie rozłożone na obrzeżach perełek cząstki fosforanu srebrowo-sodowo-wodorowocyrkonowego. Ponadto na podstawie analizy wykonanej w mikroskopie SEM wykazano, że wprowadzony wypełniacz ściśle przylega do osnowy żywicy. Brak wolnych przestrzeni (pustek) pomiędzy proszkiem a osnową świadczy o jego dobrej zwilżalności przez akryl. Przełomy próbek z 0,5% stężeniem wypełniacza przedstawiono na rys. 5.



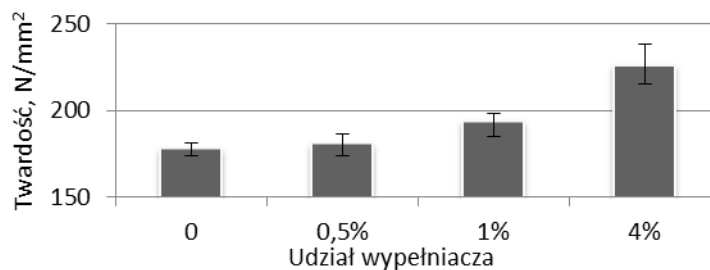
Rysunek 5. Topografia przełomów otrzymanych kompozytów z 0,5% udziałem fosforanu srebrowo-sodowo-wodorowocyrkonowego [opracowanie własne]

Najlepsze wyniki otrzymano w przypadku próbek z 1% stężeniem wypełniacza. Analiza topografii powierzchni przełamów wykazała równomierny rozkład wprowadzonego fosforanu srebrowo-sodowo-wodorowo-cykonowego na całej powierzchni (granicy) wokół połączonych ze sobą perełek żywicy akrylowej. Ponadto w przypadku próbek z 1% udziałem wypełniacza nie stwierdzono aglomeratów mogących wpływać na obniżenie własności mechanicznych, trybologicznych i użytkowych otrzymanych materiałów kompozytowych. Przełomy próbek z 1% stężeniem wypełniacza przedstawiono na rys. 6a, 6b. Obserwacje w elektronowym mikroskopie skaningowym przełamów próbek z 4% stężeniem fosforanu srebrowo-sodowo-wodorowo-cykonowego ujawniło nieliczne aglomeraty wypełniacza o wielkości około 1µm (rys. 4, 6d). W obszarze występowania aglomeratów wprowadzonego proszku ujawniono luźne przestrzenie pomiędzy cząstkami, w których wcześniej najprawdopodobniej występowały aglomeraty wypełniacza. Przełom powierzchni próbki z 4% stężeniem fosforanu srebrowo-sodowo-wodorowo-cykonowego przedstawiono na rys. 6c, d.



Rysunek 6. Topografia przełamów otrzymanych kompozytów z: a, b) 1% oraz c, d) 4% udziałem fosforanu srebrowo-sodowo-wodorowo-cykonowego [opracowanie własne]

Analiza wyników badań wykazała wprost proporcjonalny wzrost twardości wraz ze wzrostem udziału zastosowanego wypełniacza. Największa twardość zmierzono dla próbki z 4% stężeniem fosforanu srebrowo-sodowo-wodorowocyrkonowego. Średnia twardość dla tego kompozytu wynosiła 226N/mm². W przypadku próbek z 0,5% stężeniem wypełniacza średnia twardość wynosiła 181N/mm². W przypadku próbek z 1% stężeniem ceramicznego proszku wykazano 1,1 krotny wzrost twardości w odniesieniu do próbek bez wypełniacza. Jednocześnie wraz ze wzrostem udziału wypełniacza zwiększał się rozstęp wyników pomiaru twardości. Wyniki pomiaru twardości przedstawiono na rys. 7.



Rysunek 7. Wyniki pomiarów twardości metodą kulkową badanych akryli oraz materiałów kompozytowych z różnymi stężeniami wypełniaczy [opracowanie własne]

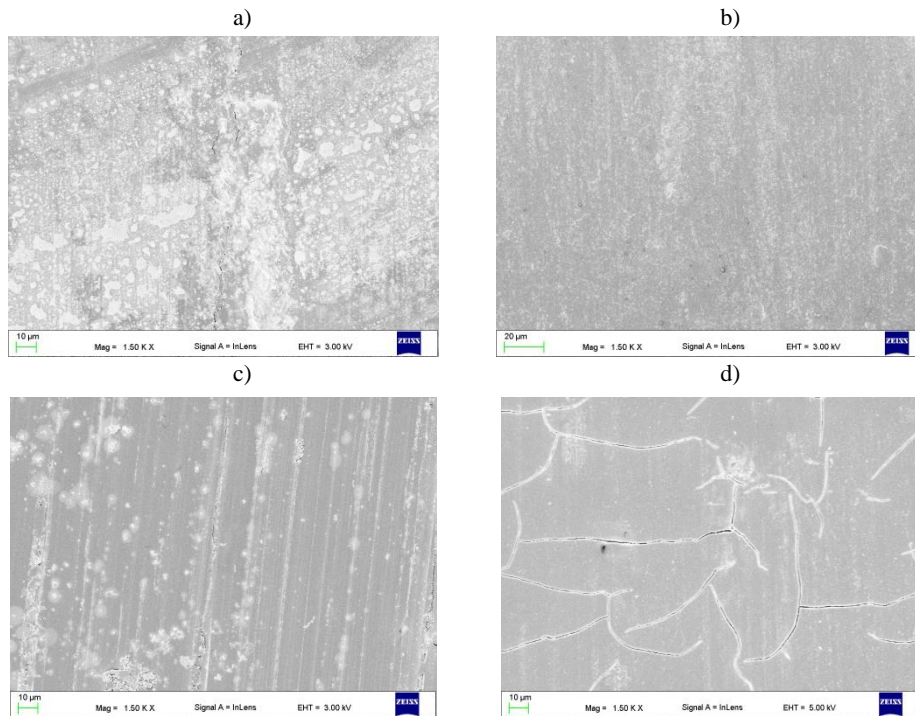
Na podstawie analizy danych zarejestrowanych podczas testu odporności na zużycie ściernie „ball-on-disk” wykazano znaczący wzrost współczynnika tarcia dla próbek z dodatkiem wypełniacza. Próbki z 4% stężeniem ceramicznego proszku wykazywały 2,5 razy większy współczynnik tarcia w odniesieniu do czystego akrylu. Wzrost współczynnika tarcia jest spowodowany obecnością twardych cząstek ceramicznych szlifujących powierzchnie kulki Al₂O₃ podczas testu odporności na ścieranie „ball-on-disk” jednocześnie zwiększając siłę tarcia pomiędzy próbką i przeciw-próbką. Wyniki pomiaru współczynnika tarcia zawarto w tab. 2.

Tabela 2. Wyniki z badania odporności na ścieranie [opracowanie własne]

Udział wypełniacza, %	Współczynnik tarcia, μ	Chropowatość, μm	Ślad wytarcia		
			Szerokość, mm	Głębokość, μm	Objętość, mm ³
0	0,10	0,15	0,77	14,3	0,10
0,5	0,20	0,18	0,81	15,2	0,12
1	0,23	0,29	0,88	16,8	0,19
4	0,25	0,32	0,92	23,6	0,23

Analiza profilu wytarcia otrzymanego podczas testu odporności na ścieranie wykazała spadek odporności trybologicznej próbek z największym stężeniem

wypełniacza. Objętość wytarcia dla próbek z 4% dodatkiem fosforanu srebrowo-sodowo-wodorowo-cytrkonowego była 2,3 razy większa w odniesieniu do próbek z wyjściowego akrylu. Najmniejszy spadek odporności na zużycie zaobserwowano dla próbek z 0,5% stężeniem wypełniacza. Średnia głębokość wytarcia w tym przypadku wynosiła 12,5 μ m natomiast szerokość śladu 0,81mm. Objętość wytarcia po teście „ball-on-disk” w przypadku próbki z 0,5% stężeniem wypełniacza była około 1,2 razy większa aniżeli w przypadku czystego akrylu. Spadek odporności na ścieranie próbek akrylowych z dodatkiem wypełniacza była spowodowana wrywaniem niekoherentego z osnową ceramicznego proszku z polimerowej osnowy podczas testu trybologicznego co wpływało na przyspieszenie zużycia w wyniku mikroskrawania i odkrywania kraterów po wprowadzonych cząstkach. Ponieważ test odporności na ścieranie, celem niedopuszczenia do przegrzania próbki prowadzono z prędkością 3cm/s, ceramiczne cząstki nie zostały usunięte z obszaru tarcia próbka-przeciwpróbka zwiększając tym samym chropowatość powierzchni wytarcia. Sald wytarcia na powierzchni czystego akrylu był gładki i niepofalowany (rys. 8a).



Rysunek 8. Powierzchnia wytarcia po badaniach trybologicznych a) 0; b) 0,5%; c) 1%; d) 4%.

Średnia chropowatość materiału wyjściowego wynosiła około $Ra=0.15\mu$ m. Na powierzchni wytarcia próbek z dodatkiem 1 oraz 4% wypełniacza ujawniono

rysy i uszkodzenia powierzchni. Ilość defektów rosła wraz ze wzrostem stężenia fosforanu srebrowo-sodowo-wodorowo-cyrkonowego w osnowie akrylu (rys. 8 c, d). Ponadto na powierzchni próbki z 4% dodatkiem wypełniacza ujawniono pęknięcia powierzchni (rys. 8d). Średnia chropowatość śladu wytarcia „Ra” zmierzona na powierzchni próbek z 4% dodatkiem wypełniacza była o około 0,17 μ m większa w odniesieniu do czystego PMMA. Analiza chropowatości powierzchni wykazała wzrost parametru Ra wraz ze wzrostem udziału wypełniacza. Wyniki pomiaru chropowatości powierzchni przedstawiono w tab. 2.

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonej analizy wykonanych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Przeprowadzone pomiary z zastosowaniem twardościomierza kulowego wykazały, że wprowadzenie nanowypełniaczy w postaci fosforanu srebrowo-sodowo-wodorowo-cyrkonowego w osnowę PMMA pozwala na zwiększenie twardości powierzchni otrzymanych kompozytów. Akrylowe materiały kompozytowe z dodatkiem 4% wypełniacza charakteryzowały się 1,3 razy większą twardością w porównaniu z czystym materiałem bazowym.
2. Zastosowanie niekoherentnych z osnową ceramicznych cząstek wypełniacza spowodowało zwiększenie współczynnika tarcia pomiędzy ceramiczną przeciw-próbką i badanym kompozytem oraz spadek odporności na zużycie ścienne. Niekoherentne z akrylem cząstki podczas testu „ball-on-disk” mają tendencję do wypadania z osnowy polimeru tym samym zwiększając szybkość zużycia kompozytu. Największą odporność na ścieranie zaobserwowano dla czystego polimeru bez dodatku wypełniacza. Średnia głębokość kompozytu z 4% stężeniem fosforanu srebrowo-sodowo-wodorowo-cyrkonowego była około 1,6 razy większa w porównaniu z materiałem bazowym. Ze względu na specyfikę badanego materiału i jego wrażliwość na temperaturę podczas badania trybologicznego zastosowano prędkość liniową w 3cm/s. Mała prędkość liniowa w punkcie styku próbka-przeciwpróbka nie pozwoliła na usunięcie produktu zięcia (w tym ceramicznego proszku wypełniacza) z obszaru tarcia co spowodowało wprowadzenie dodatkowego mechanizmu zużycia w postaci mikro-skrawania. Mechanizm ten jednocześnie spowodował zwiększenie chropowatości powierzchni.
3. Obecność ceramicznego wypełniacza w osnowie akrylu wpływa na zwiększenie współczynnika tarcia. Wykazano, że wraz ze wzrostem stężenia fosforanu srebrowo-sodowo-wodorowo-cyrkonowego rośnie współczynnik tarcia. Jest to spowodowane szlifowaniem ceramicznej przeciwpróbki w

postaci kulki Al_2O_3 przez wprowadzone twarde cząstki wypełniacza. Średni współczynnik tarcia bez dodatku ceramicznego proszku był około 2,5 razy mniejszy w odniesieniu do materiału kompozytowego.

4. Obserwacje przy zastosowaniu elektronowego mikroskopu skaningowego oraz analiza składu chemicznego przy użyciu detektora rozproszonego promieniowania rentgenowskiego kompozytów z 0,5 oraz 1% udziałem wypełniacza wykazały równomierny rozkład wprowadzonego proszku na obrzeżach perełek akrylu. Na obrzeżach perełek kompozytów z 4% stężeniem ujawniono występowanie aglomeratów mogących wpływać na własności wytrzymałościowe i użytkowe protez stomatologicznych.

Literatura

1. Singh J.P., Dhiman R.K., Bedi R.P.S., Girish S.H. *Flexible dentures base materials: a viable alternative to conventional acrylic dentures base material*, Contemporary Clinical Dentistry, 2 (2011), p. 313-317
2. Yunus N., Rashid A.A., Azmi L.L., Abu-Hassan M.I. *Some flexural properties of a nylon denture base polymer*, Journal of Oral Rehabilitation, 32 (2005), p. 65-71
3. Wieckiewicz M., Opitz V., Richter G., Boening K.W. *Physical properties of polyamide-12 versus PMMA denture base material*, BioMed Research International, (2014), p. 1-8
4. Shah J., Bulbule N., Kulkarni S., Shah R., Kakade D. *Comparative evaluation of sorption, solubility and microhardness of heat cure polymethylmethacrylate denture base resin & flexible denture base resin*, Journal of Clinical and Diagnostic Research, 8 (2014), p. 1-4
5. Anusavice K., Shen Ch., Rawls H.R. *Phillips' Science of Dental Materials*, Saunders Elsevier, USA, 2012
6. Yu W., Wang X., Tang Q., Guo M., Zhao J. *Reinforcement of denture base PMMA with ZrO(2) nanotubes*, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 32 (2014), p. 192-197
7. Cökeliler D., Erkut S., Zemek J., Biederman H., Mutlu M. *Modification of glass fibers to improve reinforcement: a plasma polymerization technique*, Dental Material, 23 (2007), p. 335-342
8. Balos S., Balos T., Sidjanin L., Markovic D., Pilic B., Pavlicevic J. *Study of PMMA biopolymer properties treated by microwave energy*, Materiale Plastice, 48 (2011), p. 127-131

9. Avila-Herrera CA., Gomez-Guzman O., Almaral-Sanchez JL., Yanez-Limon JM., Munoz-Saldana J., Ramirez-Bon M. *Mechanical and thermal properties of SiO₂-PMMA monoliths*, Journal of Non-Crystalline Solids, 352 (2006), p. 3561-3566
10. Yang F., Nelson GL. *PMMA/silica nanocomposite studies: synthesis and properties*, Journal of Applied Polymer Science, 91 (2004), p. 3844-3850
11. Tjong SC. *Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites*, Material Science & Engineering R, 53 (2006), 173-197
12. Yang H., Wu S., Hu J., Wang Z., Wang R., Huiming H. *Nano-porous thermally sintered nano silica as novel fillers for dental composites*, Materials & Design, 32 (2011), p. 1590-1593
13. Balos S., Pilic B., Markovic D., Pavlicevic J., Luzanin O. *Poly(methyl-methacrylate) nanocomposites with low silica addition*, Journal of Prosthetic Dentistry, 111 (2014), p. 327-334
14. Fan C., Chu L., Rawls H.R., Norling B.K., Cardenas H.L., Whang K. *Development of an antimicrobial resin—A pilot study*, Dental Materials, 27 (2011), p. 322–328
15. Sodagar A., Bahador A., Khalil S., Shahroudi AS., Kassaei MZ. *The effect of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles on flexural strength of poly (methyl methacrylate) acrylic resins*, Journal of Prosthodontic Research, 57 (2013), p. 15-19

Wpływ wprowadzonego ceramicznego wypełniacza na strukturę i własności mechaniczne otrzymanych kompozytów na osnowie PMMA

Streszczenie

Celem artykułu było określenie wpływu fosforanu srebrowo-sodowo-wodorowo-cyrkonowego AlphaSan RC2000 (Milliken Chemical, USA) na strukturę oraz własności trybologiczne i mechaniczne polimetakrylanu metylu. W celu określenia własności trybologicznych i mechanicznych zastosowano test „ball on disk” oraz pomiar twardości metoda kulkowa. Test odporności na ścieranie realizowano w środowisku sztucznej śliny. W celu niedopuszczenia do nagrzania próbki test trybologiczny realizowano z prędkością 3cm/s. Dyspersję wprowadzonego wypełniacza określono za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego SEM Supra 35 firmy Struers. Obecność wprowadzonych cząstek ceramicznego proszku potwierdzono za pomocą detektora rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano znaczący wzrost twardości próbek kompozytowych w odniesieniu do akrylu wyjściowego. Wykazano również, że wraz ze wzrostem stężenia wypełniacza w osnowie PMMA maleje odporność na ścieranie otrzymanych kompozytów. Ponadto na podstawie analizy otrzymanych podczas testu odporności na ścieranie wyników wykazano wzrost współczynnika tarcia w przypadku próbek kompozytowych w odniesieniu do czystego akrylu.

The introduce influence of silver sodium hydrogen zirconium phosphate in acrylic matrix on structural, mechanical and tribological properties of the new composite material

Abbtract

The purpose of this paper was to investigate the influence silver sodium hydrogen zirconium phosphate AlphaSan RC2000 (Milliken Chemical, USA) on the structure, mechanical and wear properties of Polymethyl methacrylate. In order to determine strength and wear resistance measurements using a ball hardness and wear resistance by the use "ball on disc" test. Abrasion resistance test was carried out in an artificial saliva. In order to samples prevent by the heating the tribological test was carried out at a speed of 3 cm / s. Dispersion of introduced ceramic powder in acrylic matrix was analysed using a scanning electron microscope SEM. The presence of the introduced particles was confirmed using the scattered X-ray detector EDS. Based on the study was demonstrated a significant increase in the hardness of composite samples with respect for acrylic base material. It was also shown that with increasing of filler concentration in the matrix of PMMA the wear resistance of the composites was decreases. Furthermore, the analysis of obtained during the abrasion resistance test results show an Increase of the friction coefficient for the composite samples compared to the base acrylic.

Wojciech Danek¹, Mariusz Pawlak²

Symulacja Numeryczna Zderzenia Pojazdu ze Słupem Oświetleniowym

1. Wstęp

Współczesnym trendem dotyczącym projektowania elementów wchodzących w skład infrastruktury drogowej jest zapewnienie jak największego bezpieczeństwa kierowcy oraz pasażerów. W tym celu każdy nowo projektowany element infrastruktury poddawany jest szeregowi analiz numerycznych mających określić jego własności podczas zderzenia z pojazdem i w efekcie wyznaczyć wpływ na bezpieczeństwo bierne pasażerów. Wyniki uzyskane z symulacji numerycznych są weryfikowane za pomocą badań doświadczalnych. Na podstawie danych przedstawionych w raporcie policji w 2015 roku doszło do prawie 33 tysięcy wypadków drogowych, w których zginęło 3 tysiące osób. Znaczną część tych wypadków stanowią zderzenia z różnego rodzaju przeszkodami w postaci drzew oraz słupów [1]. W celu zwiększenia bezpieczeństwa biernego pasażerów, w przypadku słupów oświetleniowych, stosuje się wiele zabiegów mających znacznie zredukować powstającą w chwili zderzenia siłę przeciążenia, poniżej niebezpiecznej dla ludzkiego życia wartości.

2. Cel pracy

Celem pracy przedstawionej w tej monografii jest opracowanie modelu numerycznego odzwierciedlającego zachowanie pojazdu w trakcie zderzenia ze słupem oświetleniowym. Przedstawiony model numeryczny może służyć do określenia lokalizacji największych naprężeń lokalnych oraz może zostać zastosowany w późniejszych pracach do wyznaczenia współczynników bezpieczeństwa ASI (Wskaźnik intensywności przyspieszenia) oraz THIV (Teoretyczna prędkość zderzenia głowy) będących podstawą przy określaniu klasy pochłaniania energii zgodnie z normą PN-EN 12767.

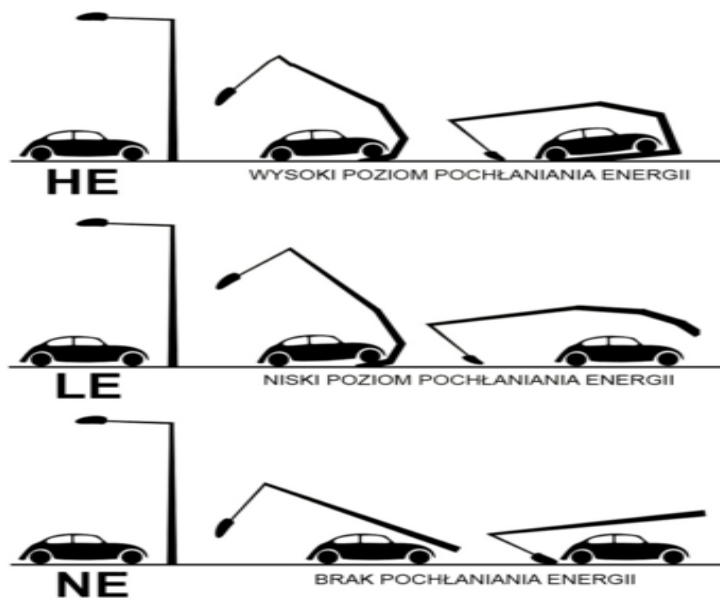
3. Symulacja zderzenia pojazdu ze słupem oświetleniowym

¹wojciech.danek@polsl.pl, Instytut Mechaniki Teoretycznej i Stosowanej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska

²mariusz.pawlak@polsl.pl, Instytut Mechaniki Teoretycznej i Stosowanej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska

Konstrukcje wsporcze urządzeń drogowych, takie jak słupy oświetleniowe mogą w trakcie zderzenia stanowić zagrożenie dla kierowcy oraz pasażera. Dlatego przy projektowaniu tego rodzaju infrastruktury drogowej należy zwrócić uwagę na zwiększenie bezpieczeństwa biernego kierowcy oraz pasażerów. W tym celu PN- EN 12767 wyróżnia trzy kategorie bezpieczeństwa biernego:

- pochłaniające energię w wysokim stopniu (HE),
- pochłaniające energię w niskim stopniu (LE),
- nie pochłaniające energii (NE)



Rysunek 1. Poziomy Pochłaniania Energii wg. Normy PN-EN 12767 [2]

Konstrukcje zakwalifikowane do klasy HE mają na celu znaczne wyhamowanie pojazdu oraz zmniejszenie ryzyka zderzenia z kolejnymi elementami infrastruktury drogowej lub innymi pojazdami. Natomiast słupy zakwalifikowane do dwóch pozostałych klas mają na celu ograniczenie prędkości pojazdu po zderzeniu przy niskim ryzyku odniesienia poważnego uszczerbku na zdrowiu.

W celu określenia, do jakiej klasy bezpieczeństwa biernego dany element infrastruktury zostanie zakwalifikowany, wykorzystywane są dwa współczynniki: ASI oraz THIV. Wskaźnik intensywności przyspieszenia ASI umożliwia określenie uciążliwości ruchu pojazdu dla osób siedzących w pobliżu obranego punktu pomiarowego oraz jest uważany za wymiar ciężkości wypadku

pasażerów w uderzającym w przeszkodę pojeździe. Natomiast współczynnik THIV określa teoretyczną prędkość głowy pasażera podczas uderzenia w powierzchnię znajdującą się wewnątrz pojazdu. Wartości tych współczynników określa się dla różnych klas prędkości jakie mogą występować na drogach, natomiast to w jakiej klasie, dany słup będzie się znajdował definiowane jest przez producenta [2,3]. Zakres prędkości dla jakich dana konstrukcja będzie badana zostało przedstawione w tabeli 1.

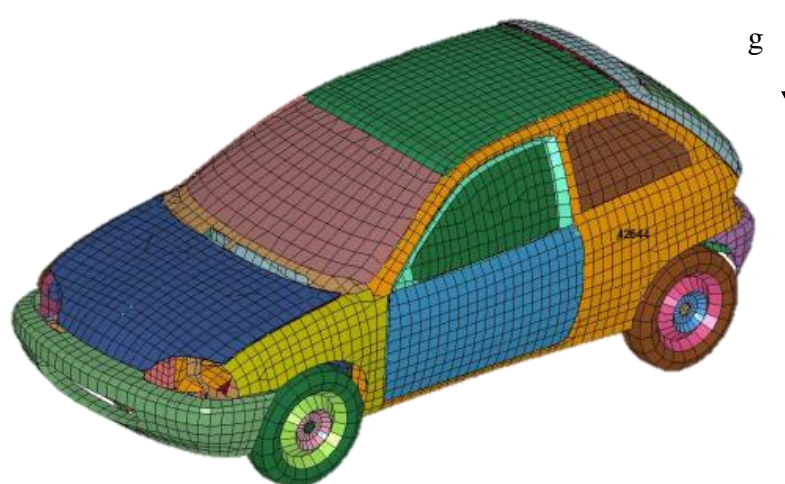
Tabela 1 Prędkość przy zderzeniu dla różnych klas prędkości

Klasa prędkości	Prędkość przy zderzeniu km/h
50	35 i 50
70	35 i 70
100	35 i 100

źródło: [1]

3.1. Model numeryczny

W przedstawionej symulacji numerycznej zderzenia pojazdu z słupem oświetleniowym wykorzystano model pojazdu Suzuki Swift spełniający kryteria ,odnośnie masy pojazdu oraz umieszczenia środka ciężkości, zawarte w normie PN- EN 12767. Ze względu na skomplikowanie modelu oraz niepełne informacje odnośnie parametrów elementów wchodzących w skład pojazdu do symulacji numerycznej wykorzystany został model wykonany przez National Crash Analysis Center (NCAC). Model dyskretny pojazdu został przedstawiony na rysunku 2.



Rysunek 2. Model dyskretny pojazdu Suzuki Swift wykorzystany w symulacji [1]

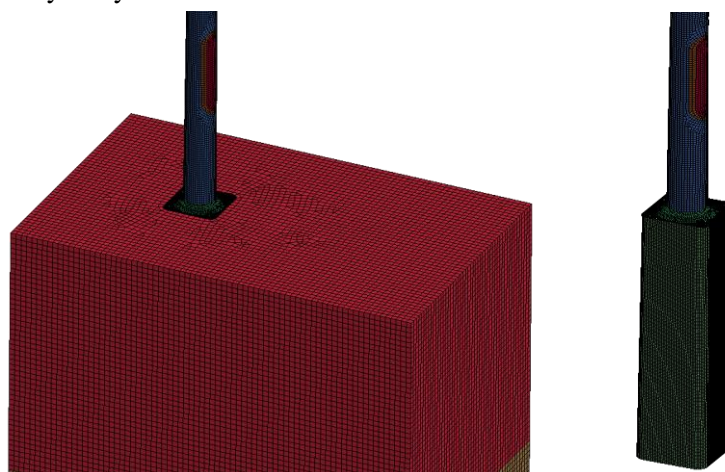
Dane odnośnie parametrów masowych i geometrycznych oraz elementów, jakie zostały wykorzystane do dyskretyzacji tego modelu zostały przedstawione w tabeli 2.

Tabela 2 Parametry geometryczne pojazdu oraz podział na elementy skończone

Masa pojazdu [kg]	801
Rozstaw osi [mm]	2371
Odległość środka masy od osi przedniej [mm]	1128
Liczba węzłów	19271
Liczba elementów bryłowych	820
Liczba elementów belkowych	4
Liczba elementów powłokowych	15330
Łączna liczba elementów skończonych	16154
Liczba części	242
Liczba modeli materiałowych	6

Źródło: Opracowanie własne

W przypadku modelowania słupa oświetleniowego zdecydowano się zamodelować go wraz z fundamentem oraz gruntem, którego wymiary zostały przedstawione w normie PN- EN 12767. Zdecydowano się na taki sposób modelowania ze względu na chęć dokładnego odzwierciedlenia rzeczywistych warunków panujących w trakcie zderzenia. Szczególnie istotne było przemieszczenie kątowe fundamentu występujące w początkowej fazie zderzenia, wpływające na wartości współczynników ASI oraz THIV. Model dyskretny złożenia słupa oświetleniowego wraz z fundamentem i gruntem został przedstawiony na rysunku 3.



Rysunek 3. Podział na elementy skończone złożenia słupa oświetleniowego wraz z fundamentu i gruntem

Słup oświetleniowy wraz z drzwiczkami został zamodelowany w konwencji elementów powłokowych, dla których była zadana odpowiednia grubość ścianki zgodna z danymi producenta. Natomiast fundament oraz grunt zostały zamodelowane jako elementy bryłowe. Fundament został zamodelowany jako ciało nieodkształcalne, natomiast dane materiałowe dla gruntu przyjęto z [4]

Dane odnośnie słupa oświetleniowego przyjęte do obliczeń numerycznych z wykorzystaniem metody elementów skończonych w środowisku LS Dyna zostały przedstawione w tabeli 3.

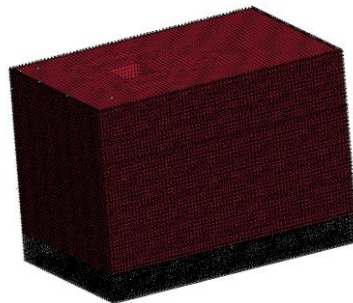
Tabela 3 Parametry geometryczne słupa oświetleniowego oraz podział na elementy skończone

Wysokość słupa [m]	6
Grubość ścianki słupa [mm]	4,2
Waga netto słupa [kg]	24,8
Certyfikat bezpieczeństwa biernego	100NE2
Waga fundamentu [kg]	148
Wymiary podłoża	Zgodnie z normą PN- EN 12767
Liczba węzłów	563586
Liczba elementów bryłowych	411596
Liczba elementów powłokowych	82916
Liczba modeli materiałowych	4

Źródło: Opracowanie własne

3.2. Warunki początkowo- brzegowe

W celu rozwiązania układu równań różniczkowych, uzyskanych na podstawie dyskretyzacji modelu oraz określenia odpowiednich własności materiałowych, niezbędne jest nałożenie na układ dodatkowych warunków związanych z przemieszczaniem poszczególnych elementów oraz wymuszeniami działającymi na dany model. Jako warunek brzegowy odebrano wszystkie stopnie swobody w węzłach znajdujących się na zewnętrznych ścianach gruntu co zostało pokazane na rysunku 4.

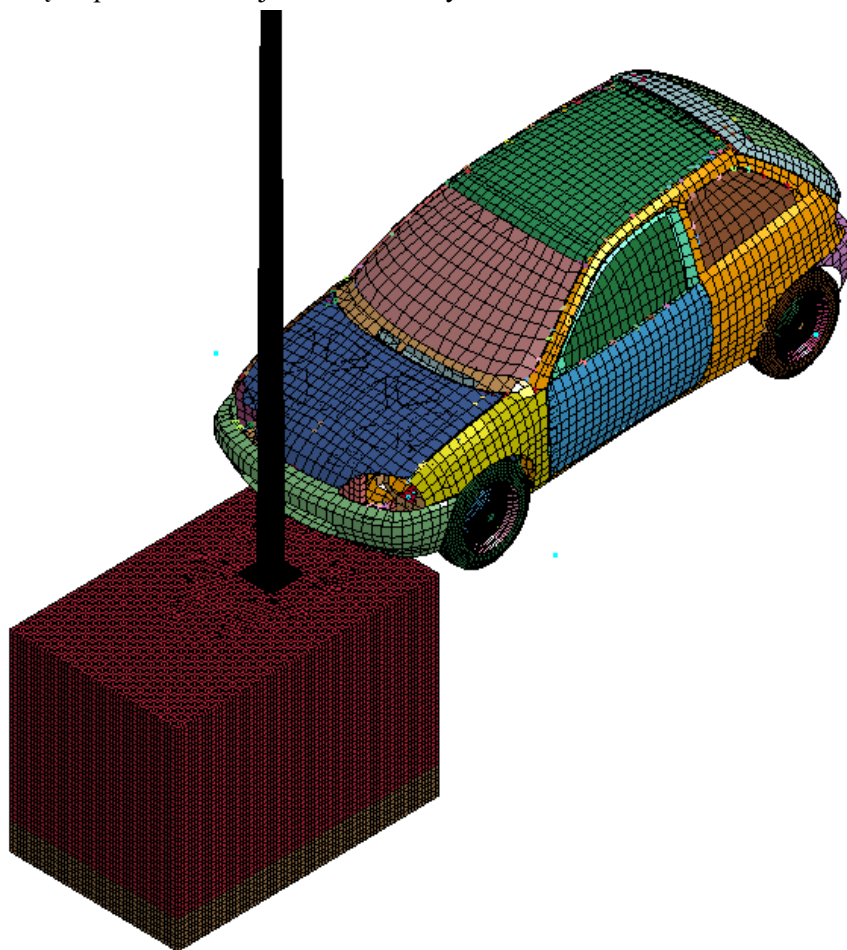


Rysunek 4. Model dyskretny gruntu z zaznaczonymi warunkami brzegowymi

Analizowany słup oświetleniowy przeznaczony był do montażu na drogach, na których dopuszczalne są wysokie prędkości pojazdów np. drogach ekspresowych i autostradach, dlatego jako wymuszenie przyjęto prędkości:

- 35 km/h,
- 100 km/h.

Wymuszenia w postaci prędkości zadano dla wszystkich węzłów pojazdu, dodatkowo zasymulowano ruch obrotowy kół z określoną prędkością kątową, wyznaczoną na podstawie znajomości średnicy koła.

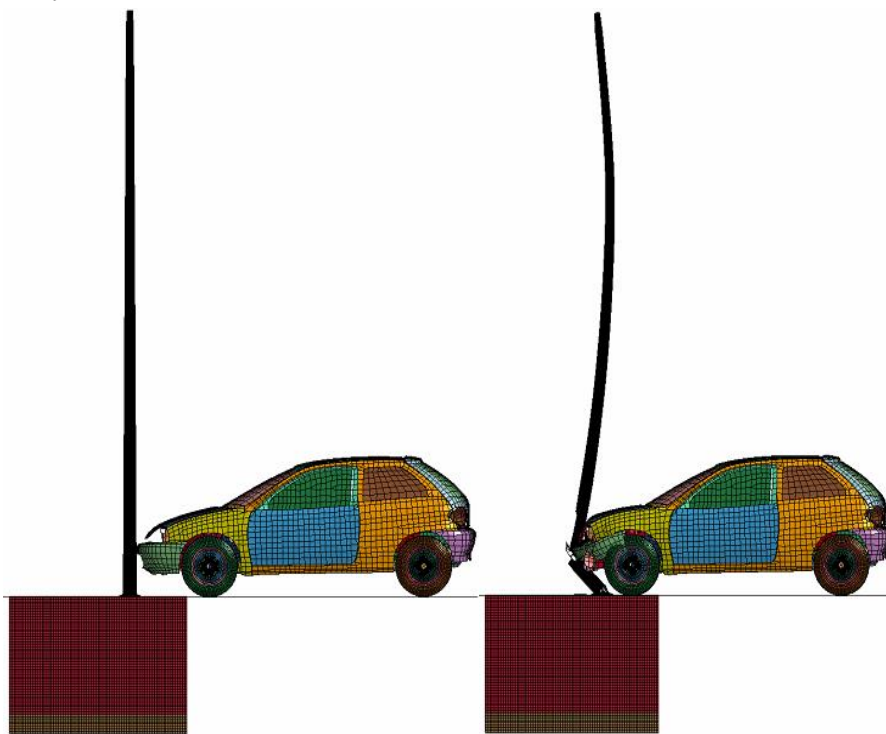


Rysunek 5. Model numeryczny (rzut izometryczny)

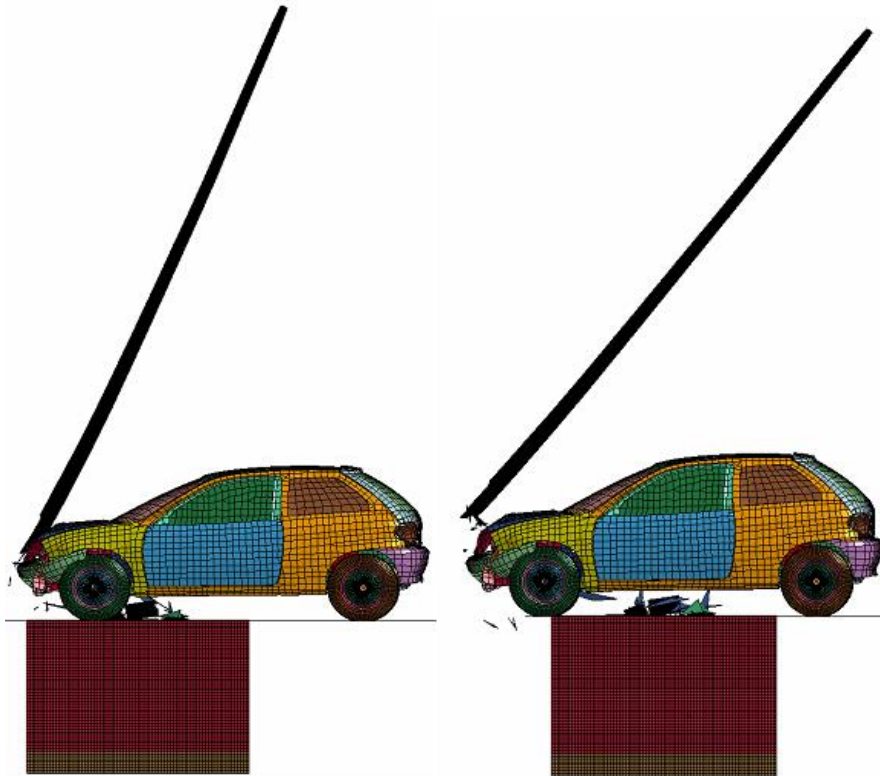
4. Wyniki obliczeń

W tym rozdziale przedstawione zostały wyniki symulacji przy wymuszeniu $v=100$ km/h uzyskane dla przedstawionych wcześniej warunków początkowo-brzegowych. Ograniczono się do przedstawienia jakościowej analizy zderzenia dla kilku kroków czasowych oraz przedstawienia naprężeń redukowanych na powierzchni słupa oświetleniowego wg hipotezy Hubera- von Missesa, w celu określenia miejsc najbardziej obciążonych.. Zostały przedstawione naprężenia dla początkowej fazy zderzenia, ponieważ w tym momencie uzyskują one wartości maksymalne.

Analiza jakościowa została przedstawiona dla następujących kroków czasowych; $t=0$ s, $t=0,02$ s, $t=0,06$ s, $t=0,085$ s.



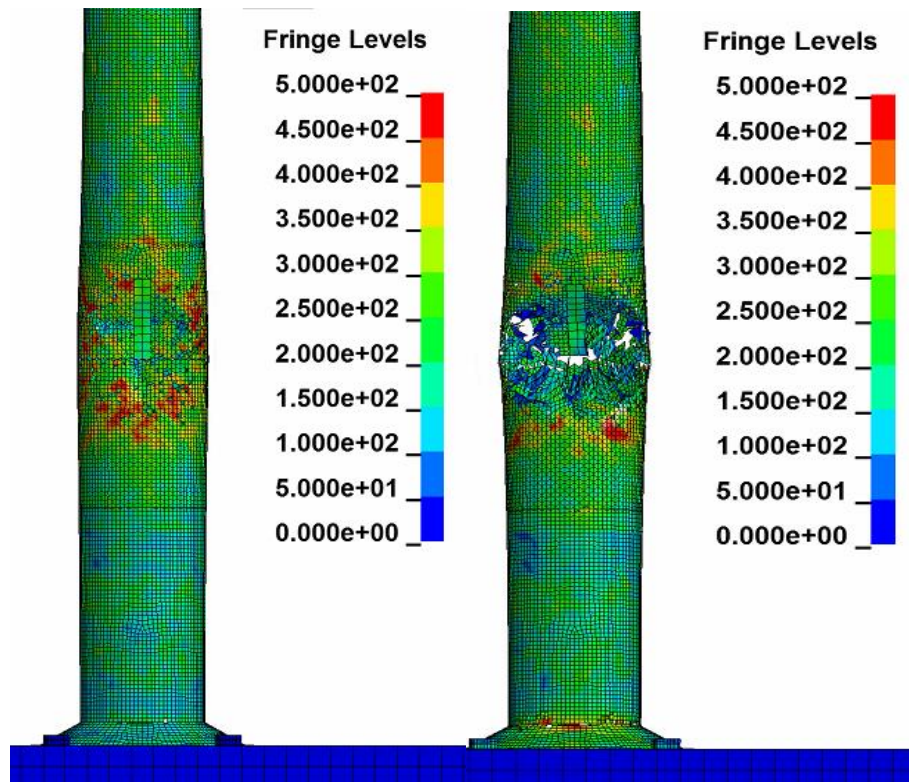
Rysunek 6. Analiza jakościowa zderzenia pojazdu ze słupem oświetleniowym dla czasu $t=0$ s i $t=0,02$ s



Rysunek 7. Analiza jakościowa zderzenia pojazdu ze słupem oświetleniowym dla czasu $t=0,06$ s i $t=0,085$ s

Jak można zauważyć na rysunkach 6 oraz 7 po uderzeniu pojazdu w słup oświetleniowy następuje jego ścinanie przy braku znacznego odkształcenia w elementach karoserii samochodu. Dzięki takiej konstrukcji, słup oświetleniowy nie powoduje nadmiernego oraz gwałtownego wytracenia prędkości. Kierowca i pasażer w trakcie zderzenia nie doznają większych obrażeń ciała. Zachowanie modelu numerycznego jest zbliżone do danych uzyskanych dla innych słupów oświetleniowych, znajdujących się w tej samej klasie bezpieczeństwa biernego [9].

Dodatkowo na podstawie symulacji określone zostały miejsca, dla których występują największe naprężenia, przedstawiono je na rysunku 8. Informacje te będą przydatne w przyszłości w procesie optymalizacji. Optymalizacji zostanie poddana postać konstrukcyjna słupa oświetleniowego, pod kątem minimalizacji wartości współczynników bezpieczeństwa ASI oraz THIV co będzie skutkowało zmniejszeniem obrażeń kierowcy i pasażerów.



Rysunek 8. Barwna mapa naprężeń zredukowanych [MPa] wg hipotezy H-M-H na powierzchni słupa dla czasów $t=0,001$ s oraz $t=0,003$ s

Na podstawie rysunku 8 można stwierdzić, że największe naprężenia występują w miejscu kontaktu z pojazdem oraz w miejscu łączenia słupa oświetleniowego z podstawą.

4. Podsumowanie

Zgodnie z przewidywaniami maksymalne naprężenia zredukowane występują w miejscu kontaktu pojazdu ze słupem oświetleniowym. Maksymalne wartości naprężeń pojawiają się w pierwszej fazie zderzenia kiedy energia kinetyczna pojazdu zamieniana jest w energię odkształcenia oraz energię kinetyczną słupa z fundamentem. W kolejnej fazie następuje zmniejszenie wartości naprężeń w wyniku redukcji odkształceń sprężystych. Przedstawiona symulacja numeryczna miała na celu zbadanie zgodności modelu z wynikami badań doświadczalnych. Model słupa zachowuje się podobnie do innych postaci konstrukcyjnych znajdujących się w tej samej klasie bezpieczeństwa biernego. Uwzględnione

rusztowanie oraz grunt pozwoliło na wierne odzwierciedlenie zjawiska występującego podczas rzeczywistego zderzenia oraz umożliwi w przyszłości wyznaczenie współczynników bezpieczeństwa biernego ASI i THIV.

Literatura (Styl: Literatura)

1. Wypadki drogowe - raport roczny 2015 Policja
2. PN -EN 12767 *Bierne bezpieczeństwo konstrukcji wsporczych dla urządzeń drogowych Wymagania i metody badań.*
3. PN - EN 1317-1 *Systemy ograniczające drogę Część 1: Terminologia i ogólne kryteria badań*
4. ntrs.nasa.gov
5. Rojek J.: *Modelowanie i symulacja komputerowa złożonych zagadnień mechaniki nieliniowej metodami elementów skończonych i dyskretnych*, IPPT PAN, Warszawa 2007.
6. Du Bois P., Chou C. C., Fileta B. B., Khalil T. B., King A. I., Mahmood H. F., Mertz. H. J., Wismans J.: *Vehicle crashworthiness and occupant protection*, American Iron and Steel Institute, Michigan 2004.
7. Jedliński T., Buśkiewicz J.: *Analisis of the influence of differences in strenght parameters of steel S235 on passive safety of lighting columns*, 3rd Polish Congress of Mechanics & 21st Computer Methods in Mechanics, 2015
8. Abdel- Nasser A.: *Frontal crash simulation of vehicle against lighting columns using FEM*, *Alexandria Engineering Journal, Volume 52 (2013), s295-299*
9. <http://www.sapagroup.com>

Symulacja Numeryczna Zderzenia Pojazdu ze Słupem Oświetleniowym

Streszczenie

Metody numeryczne w ostatnich latach nabrały większego znaczenia przy projektowaniu konstrukcji wsporczych urządzeń drogowych w celu zapewnienia odpowiedniego poziomu bezpieczeństwa biernego kierowcy i pasażerów. Umożliwiają ograniczyć koszty wprowadzenia nowego produktu na rynek, co prowadzi do obniżenia kosztów produkcji. W pracy tej przedstawiony został proces modelowania zderzenia pojazdu ze słupem oświetleniowym przy prędkości 100 km/h. Do przeprowadzenia symulacji wykorzystano metodę elementów skończonych zaimplementowaną w środowisku LS Dyna. Przedstawiono modele dyskretne pojazdu oraz złożenia słupa oświetleniowego z fundamentem i gruntem. Poprzez przyjęte warunki początkowe oraz brzegowe odzwierciedlono zachowanie się słupa oświetleniowego w trakcie zderzenia i przedstawiono miejsca występowania maksymalnych naprężeń redukowanych lokalnych.

Numerical Simulation of car crash with lighting column

Abstract

Numerical methods in recent years have become more important in the design of new supporting structures of road equipment of ensuring an appropriate level of passive safety of the driver and passengers. Allow to reduce costs of implementing a new product on the market, which leads to a reduction in the total cost of the production. In this work was presented the process of modeling the car crash with lighting column with velocity equal 100 km/h. To carry out the simulation used the finite element method in LS Dyna environment. Shown discretization of physical model of both the vehicle that was used and lighting column with the concrete foundation and the ground. On the basis of the boundary and initial conditions defined behavior of the lighting column during the crash and determined the place where there was accumulation of stress

Grzegorz Gałko¹

Wybrane rozwiązania technologiczne zgazowania paliw stałych na przykładzie węgla i odpadów

1. Wprowadzenie:

Działalność bytowa oraz gospodarcza społeczeństwa jest ściśle powiązana z produkcją energii użytecznej w formie ciepła i energii elektrycznej. Uzależnienie od surowców naturalnych oraz pogorszenie jakości środowiska, doprowadziło do poszukiwania sposobów efektywniejszego wykorzystania zasobów. W tym celu zmodyfikowano technologie przekształcania paliw, tak aby bardziej wydajnie wykorzystać energię w nich zawartą. W efekcie, podstawowym zagadnieniem stało się modyfikowanie i przeprojektowanie istniejących i nowo budowanych systemów technologii energetycznych, wykorzystujących do produkcji energii jako paliwa węgiel kopalny i odpadów organicznych (biomasy).

Z chemicznego punktu widzenia, biomasa stanowią głównie połączenia organiczne, dla których wzór chemiczny można zapisać w postaci $C_xH_yO_z$. Każdy ze współczynników opisanych we wzorze (x,y,z) przyjmuje wartości, mieszczące się w określonych zakresach liczbowych. Zdolność konwersji węgla zawartego w biomacie, mieści się w przedziale od 58 do 81%. [2-3]. Z punktu widzenia właściwości paliwowych substancji, zawartość węgla i wodoru w składzie elementarnym substancji palnej biomasy, wpływa decydująco na jej kaloryczność. Biomasa mieści się więc w obszarze zainteresowania sektora czystych technologii energetycznych w energetyce zawodowej.

¹ e-mail: grzegorz.galko@polsl.pl, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska w Gliwicach
http://waste.polsl.pl/new_www/5,78,Pracownik.html

2. Charakterystyka procesu termicznego przekształcania paliw metodą zgazowania.

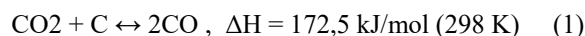
Uzyskanie różnych form energii użytecznej, wymaga zastosowania procesów umożliwiających m. in. wykorzystanie energii chemicznej zawartej w paliwie. W tym celu, powszechnie stosowane są procesy termicznego przekształcania paliw. Do tych procesów należy zaliczyć pirolizę, spalanie i zgazowanie.

Wytworzenie palnego gazu syntezowego, stanowi rezultat cyklu przemian procesu zgazowania paliwa stałego na drodze kontaktu z czynnikiem zgazowującym. W tym celu można wykorzystać np. powietrze atmosferyczne, parę wodną albo dwutlenek węgla. Jednocześnie literatura naukowa wskazuje, że można stosować każdy z w/w czynników zmieszanych w odpowiednich udziałach objętościowych. Skład gazu syntezowego, jest uzależniony od zmiennych wejściowych procesu jak:

- skład paliwa,
- skład elementarny zgazowywanej substancji,
- granulacja paliwa,
- rodzaj czynnika zgazowującego,
- ilość czynnika zgazowującego,
- sposób doprowadzenia czynnika zgazowującego do komory reakcji,
- ciśnienie i temperatura procesu,
- rodzaj złoża w gazogeneratorze,
- geometria rusztów gazogeneratora,
- objętość komory reaktora.

W rezultacie można uzyskać gaz syntezowy, posiadający określoną kaloryczność. Jej wartość zależy od zawartości gazów palnych: CO, H₂ i CH₄ oraz C_nH_m [4, 9]. W procesie zgazowania paliwa powietrzem, możliwe jest wprowadzenie nadmiaru czynnika zgazowującego, w stosunku do ilości niezbędnej, koniecznej do przeprowadzenia reakcji egzotermicznych i endotermicznych. W przypadku stosowania nadmiaru 20% powietrza, jako czynnika zgazowującego, zawartość CO₂ w otrzymanym syngazie może wynosić ok 16% [5]. Przemiany chemiczne takie jak utlenianie, redukcja, reforming (suchy lub parowy) oraz metanizacja mogą bezpośrednio oddziaływać, na wytwarzanie oraz ilość powstającego gazu syntezowego [2].

Równocześnie przy przyroście temperatury w procesie z 600 do 1200K zwiększa się możliwość wytwarzania CO z CO₂ zgodnie z tzw. reakcją Boduarda.



Jest to możliwe ze względu na przesunięcie stanu równowagi reakcji w prawą stronę [10]. Powstanie CO, jako produktu reakcji powoduje wzrost kaloryczności syngazu. Przekształceni ulegają substancje palne zaliczające się do substancji lotnych w paliwie. W procesie zgazowania w wyniku zajścia reakcji wtórnych przekształceni ulegają substancje smoliste. Pierwsze z nich reagując w z tlenem przyczyniają się do wytworzenia tlenku węgla oraz pary wodnej [2]. Natomiast, substancje smoliste, będąc produktem reakcji przemian paliwa ulegają przekształceni do tlenku węgla, a w następnym etapie kondensują na ściankach instalacji [2,8].

Kondensacja smół może powodować uszkodzenia silników i turbin oraz przyczyniać się do zapychania rurociągów [21]. Dlatego, konieczne są działania mające na celu ograniczenie ich powstawania w syngazie. Rozwiązaniem tego problemu mogą być procesy fizyczne, chemiczne oraz mechaniczne oczyszczania gazu generatorowego. Do tych procesów można zaliczyć kolumny natryskowe (procesy fizyczne), selektywną konwersję smoły lub katalityczne utlenianie (procesy chemiczne). W przypadku metod mechanicznych, zadanie oczyszczania gazu spoczywa na urządzeniach takich jak cyklony oraz filtry zamontowanych za gazogeneratorem [21].

Oprócz powstających w procesie gazów palnych, które są korzystne pod kątem energetycznego wykorzystania, w trakcie procesu powstają także gazy takie jak NH₃, H₂S i HCl. Ich zawartość, jest uzależniona od ilości pierwiastków tj. S, N i Cl obecnych w substancji palnej paliwa [2,7]. W efekcie, ich ilość, może powodować trudności procesowe jak np. korozję.

3. Zgazowanie paliw na przykładzie węgla i biomasy

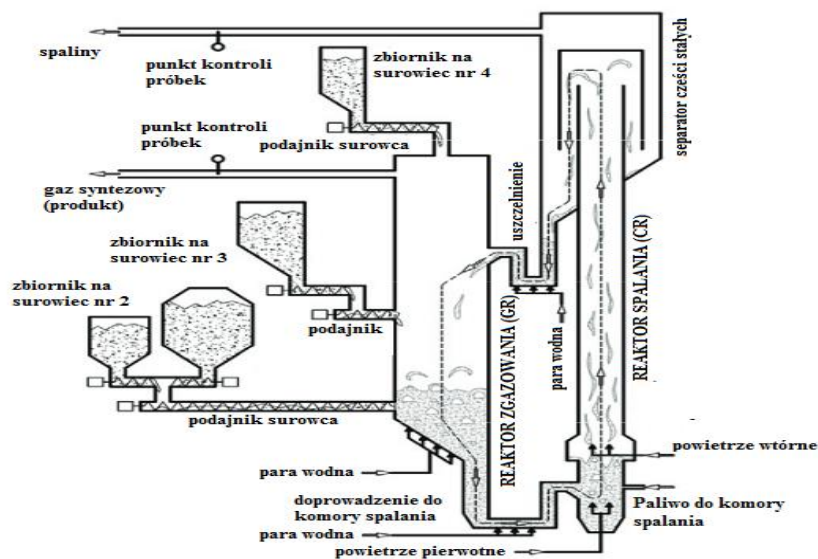
Różnorodność możliwości wytwarzania gazu palnego i zainteresowanie tematyką zgazowania, spowodowało że pożądanymi rozwiązaniami stało się modyfikowanie technologii w sposób służący poprawie efektywności energetycznej. W przypadku układów IGCC (*technologia bloku gazowo-parowego ze zintegrowanym zgazowaniem paliwa*) efektywność sięga 42% co jest wartością korzystniejszą w przypadku porównania z powszechnie stosowanym spalaniem, co ma odzwierciedlenie w kosztach wytwarzania 1 kWh energii (Tabela 1) [11].

Tabela 1. Koszty uzyskania 1 kWh z procesów spalania i zgazowania węgla [12,13]

Technologia	Koszt wytworzenia energii cUSD/kWh
Spalanie	Duże obiekty : ok. 16,5 Średnie: 15,6 Małe: 24,3
Zgazowanie	Silnik gazowy – 7,5 Technologia IGCC – 12

Źródło: [12,13]

W przypadku technologii spalania, istotne znaczenie nabiera skala obiektu. Wraz z wzrostem jej wielkości, cena wytworzenia kWh proporcjonalnie spada. Najniższe koszty w technologii i spalania są przewidziane dla średniej wielkości obiektów to znaczy takich, których nominalna moc cieplna jest większa bądź równa 1 MW oraz mniejsza niż 50 MW [22]. W porównaniu z zastosowaniem silnika gazowego są one niemal dwukrotnie wyższe. Jednak, w takim przypadku, nakłady jakie należy ponieść w trakcie budowy instalacji są znacznie wyższe dla technologii zgazowania niż dla konwencjonalnych bloków energetycznych wykorzystujących spalanie [20]. W rezultacie wydłuża to okres zwrotu kosztów poniesionych na realizację przedsięwzięcia. Zmienne wejściowe charakteryzujące proces zgazowania, zastosowane w różnych kombinacjach, przyczyniły się do powstania wielu rozwiązań technologicznych pozwalających na prowadzenie tego procesu. Popularnym kierunkiem stało się równoczesne zgazowywanie paliw o różnych właściwościach chemicznych. Przykładem jest instalacja do zgazowania peletowanej mieszaniny biomasy drzewnej węgla w udziałach 4:1[14]. W tym celu została skonstruowana specjalna instalacja do przeprowadzenia badań eksperymentalnych (Rysunek 1)



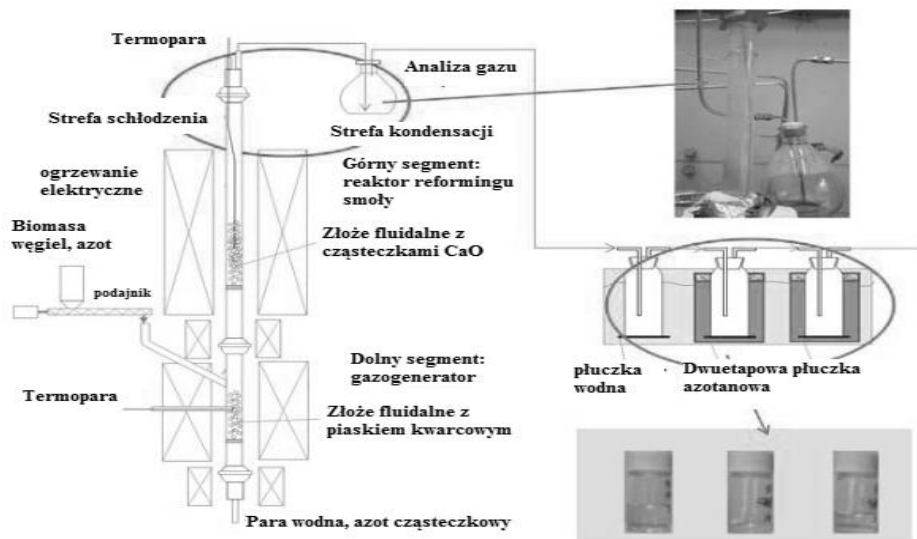
Rysunek 1 Schemat instalacji z 4 punktowym doprowadzeniem paliwa [14]

Instalacja przedstawiona na Rysunku 1, zbudowana jest z 4 zasilanych zbiorników paliwowych. Zastosowanym czynnikiem zgazującym w instalacji jest para wodna. Natomiast dla potrzeb drugiego procesu (spalania) dwupunktowo doprowadzane jest powietrze. Obie komory są powiązane

procesowo. Komora zgazowania jest wspomagana przez ciepło procesowe z komory spalania (CR). Ponadto, ta komora posiada separator części stałych z procesu zgazowania z doprowadzeniem cząstek do dopalenia. Integralną częścią tego procesu jest fluidyzujący krzemian magnezowy wraz z paliwem zgazowywanym.

Wg Kern'a [14] badania przeprowadzone na instalacji wskazały, że wzrost temperatury powoduje spadek stężenia CO_2 i CH_4 kosztem wzrostu CO i H_2 w syngazie. Wzrost CO kosztem CO_2 jest możliwy dzięki warunkom umożliwiającym zajście reakcji Boudard'a. Natomiast, spadek zawartości gazów palnych w gazie syntezowym, wpływa na spadek jego kaloryczności [14].

Pod względem konstrukcji, a także wielkości inne rozwiązanie zostało zaproponowane przez zespół naukowców z Chin [15], którzy wykonali eksperymenty na instalacji ze złożem fluidalnym w którym materiałem fluidyzującym był piasek kwarcowy (Rysunek 2).



Rysunek 2 Schemat instalacji zgazowania biomasy ze złożem fluidalnym[15]

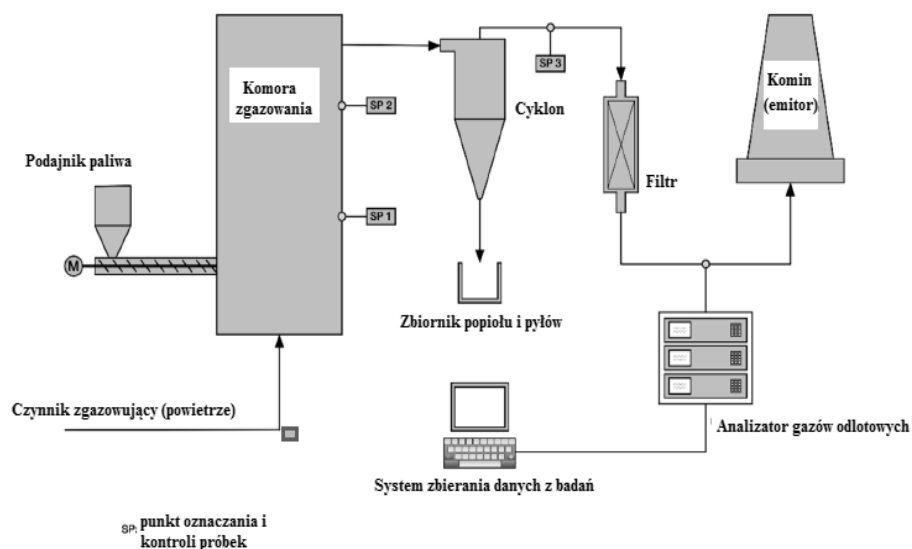
Pod względem konstrukcyjnym, cechą charakterystyczną dla tego reaktora jest prowadzenie procesu zgazowania w sposób przeciwwądowy. W tym przypadku czynnik zgazowujący, jakim jest para wodna bądź azot cząsteczkowy podawany jest w sposób przeciwwądowy do paliwa poddawanego zgazowaniu (biomasy lub węgla).

Zastosowanie CaCO_3 jako dodatku, który rozkłada się do CaO , powoduje następujące rezultaty: działa jako materiał do transferu ciepła w komorze spalania oraz przyczynia się do zmiany stosunku H_2/CO w syngazie.

Dodatkowo, CaO działając jako katalizator wspomaga w wyniku reformingu parowego, powstawanie metanu oraz działając jako sorbent odsiarczający zatrzymuje siarkowodór w segmencie gazyfikacji w postaci CaS, który w reakcji z tlenem w komorze spalania utlenia się do CaSO₄ i może być odzyskiwany w cyklonach z gazów odlotowych [15].

Jednocześnie dzięki reformingowi możliwe jest wytwarzanie syngazu z zawartością smół wynoszącą tylko od 2,5 do 5,7 mg/m³[15]. Ich zawartość wzrasta ze spadkiem temperatury procesu. Natomiast, wartość temperatury jest uzależniona od kaloryczności zgazowywanego paliwa. Wg Shin Lin [15], wzrost udziału węgla w stosunku do biomasy w mieszaninie zgazowywanych paliw przyczynia się do spadku ilości powstającej smoły.

Jest to spowodowane tym, że wraz ze wzrostem udziału wyżej kalorycznego węgla, wzrasta temperatura procesu. W efekcie, przyczynia się to do ograniczenia kondensacji smół i spadku zawartości substancji lotnych. Równocześnie wpływ na spadek może mieć przyrost ciśnienia, który może zmniejszyć ilość smoły o 5%[16]. Zawartość poszczególnych związków w gazie odlotowym zależy od składu elementarnego węgla oraz rodzaju czynnika zgazowującego. Doniesienia naukowe, wykazują, że zastosowanie mieszaniny tych gazów do procesu gazyfikacji zamiast powietrza, wpływa na zmianę składu wytworzonego syngazu[17]. Wykazano, że szybkość, oraz efekt zgazowania mieszaniny paliw stanowi sumę szybkości procesów przy zastosowaniu każdego z tych czynników z osobna [18].



Rysunek 3 Schemat instalacji zgazowania węgla biomasy (w tym drzewnej)[19].

Cechą instalacji przedstawionej na rysunku 3, jest wykorzystanie pęcherzykowego złoża fluidalnego w którym wykorzystano piasek kwarcowy o odpowiedniej granulacji. Cechą konstrukcyjną umożliwiającą określenie sposobu rozwiązania gazogeneratora jest konstrukcja współprądowego wprowadzenia paliwa i czynnika zgazowującego. Następnie z racji powstających popiołów jako produktów ubocznych procesu zgazowania zastosowany został zespół mechanicznego oczyszczania gazu. System ten składa się z cyklonu wychwytyjącego stałe cząstki cięższe oraz filtra wychwytyjącego pyły niezatrzymane przez cyklon. Badania wykazały, że wartości opałowe wytworzonego gazu były najwyższe w przypadku zgazowania tworzyw sztucznych. Wartość opałowa tego syngazu nieomal dwukrotnie przewyższała kaloryczność syngazu ze zgazowania mieszanki, w której udziały stanowiące wynosiły 40% drewna i 60% węgla oraz mieszanki paliwowej składającej się z trzech różnych materiałów o udziałach 30% tworzywo sztuczne, 20% drewno, 50% węgiel.

Inne rozwiązanie stanowi łączenie procesów plazmowych wraz z zgazowaniem. Takie połączenie może zostać zastosowane do zgazowania nie tylko do węgla, lecz również paliw z rozdrobnionych i wstępnie przygotowanych odpadów (RDF z ang: Refuse Derived Fuel) stanowiących w praktyce speletowane odpady komunalne. Zastosowanie to, pozwala nie tylko wytworzyć energię z paliwa alternatywnego, za jakie należy traktować RDF, lecz również pozwala zagospodarować odpady wytwarzając z nich paliwo i zminimalizować w ten sposób ich negatywne oddziaływanie na środowisko naturalne.

4. Podsumowanie

Wytwarzanie palnego gazu generatorowego do celów energetycznych, stanowi jeden z rezultatów wykorzystywania narzędzia jakim jest proces zgazowywania. Proces ten umożliwia wytwarzanie palnego gazu syntezowego zdatnego do celów energetycznych. Może on zostać wytworzony z substancji o dowolnej kaloryczności. Wśród niskokalorycznych substancji można wyróżnić odpady, które obok korzyści jakie daje uzyskanie z nich energii zawartej pozwala na ich eliminację z obiegu użytkowego jednocześnie rozwiązując problem ich dalszego zagospodarowania. Szeroki wachlarz rozwiązań konstrukcyjnych instalacji do zgazowywania paliw stałych (badanych w skalach przemysłowych i laboratoryjnych) przystosowanych pod względem granulacji i składu mieszanin paliwowych, pozwala na uzyskanie różnych rezultatów w postaci składu gazu syntezowego, który może zostać dalej wykorzystany.

Na drodze przekształceń możliwe staje się wytworzenie gazów których ciepło spalania mieszczące się w zakresie od 9,5 do 28 MJ/m³_n w zależności od tego czy jest to syngaz nisko, średnio czy wysokokaloryczny. Wartości mieszczą się w zakresie, który może wzbudzić zainteresowanie przemysłu w szczególności w

ramach wspomnianych technologii bloków gazowo parowych z jednoczesnym zgazowywaniem paliwa. Kierunek tego postępowania jest atrakcyjny ze względów finansowych, jeżeli pod uwagę, weźmie się koszt wytworzenia 1 kilowatogodziny energii elektrycznej, przy założeniu, że energia wytworzonego syngazu zostanie w ten sposób dalej przekształcona. W rezultacie niższy koszt przekłada się na szybszy zwrot potencjalnych inwestycji w instalacje zgazowania paliwa.

Przytoczone argumenty, dotyczące zasadności skłaniają do postawienia tezy, że kierunek podjęty przez naukę w tematyce gazyfikacji paliw jest uzasadniony, w kontekście rozwiązania istotnego problemu jakim jest uzysk energii w związku z ciągłym, rosnącym na nią zapotrzebowaniem w różnych sektorach gospodarki.

Literatura

1. Dyrektywa 2001/77/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 września 2001 r. w sprawie wspierania produkcji na rynku wewnętrznym energii elektrycznej wytwarzanej ze źródeł odnawialnych.
2. Emami-Taba L., Faisal Irfan M., *Fuel blending effects on the co-gasification of coal and biomass – A review*, Biomass and Bioenergy., 57 (2013), s. 249-263
3. Kirubakaran V., Sivaramakrishnan V., Nalini R., Sekar T., Premalatha M., Subramanian P., *A review on gasification of biomass*, Renewable and Sustainable Energy Reviews., 13 (2009), s. 179-186
4. Chmielniak T., Skorek J., Kalina J., Lepszy S., *Układy energetyczne zintegrowane ze zgazowaniem biomasy – monografia*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2008
5. Dr. Curt M. White, Brian R. Strazisar, Evan J. Granite, James S. Hoffman, Henry W. Pennline, *Separation and Capture of CO₂ from Large Stationary Sources and Sequestration in Geological Formations-Coalbeds and Deep Saline Aquifers*, Journal of the Air & Waste Management Association, Volume 53, Issue 6 (2003), s. 645-715
6. Tomczek J., *Zgazowanie Węgla*, Skrypty centralne Nr 1551/4, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1991
7. Pinto F., Lopes H., Andre R.N., Gulyurtlu I., Cabrita I., *Effect of catalysts in the quality of syngas and by-products obtained by co-gasification of coal and wastes. 1. Tars and nitrogen compounds abatement*, Fuel Volume 86, Issue 14, (2007), s. 2052–2063
8. Highman C., Van der Burgt M. *Gasification*. 1st ed. USA: Gulf Professional; 2003
9. Bach-Oller A., Furujsjo E., Umeki K., *Fuel conversion characteristics of black liquor and pyrolysis oil mixtures: Efficient gasification with inherent catalyst.*, Biomass and Bioenergy., 79 (2015), s. 155-165
10. Hunt J., Ferrari A., Lita A., Crosswhite M., Ashley B., Stiegman A., E., *Microwave-Specific Enhancement of the Carbon-Carbon Dioxide(Boudouard)Reaction*, The Journal of Physical Chemistry, Volume 117, Issue 51,(2013), s. 26871–26880
11. Baxter D., N Scarlat., Giutonli 2011 Bioenergy—Powerand Heat Generation.In 2011 Technology Map of the European Strategic Energy Technology Plan(SET-Plan),Technology Descriptions, JRC-IET—Joint Research Centre-Institutefor

- Energy and Transport, JRC Scientific and Technical Reports, Luxemburg, (<http://setis.ec.europa.eu/>). Beurskens, L.W.M., M. Hekkenberg,
12. Bauen, A., Berndes, G., Junginger, M., Londo, M., Vuille, F., Ball, R., Bole, T., Chudziak, C., Faaij, A., Mozaffarian, H., 2009. *Bioenergy—A Sustainable and Reliable Energy Source. A Review of Status and Prospects*. IEA Bioenergy, Paris 06.2009.
 13. Chum, H., A. Faaij, J. Moreira, G. Berndes, P. Dhamija, H. Dong, B. Gabrielle, A. Goss Eng, W. Lucht, M. Mapako, O. Masera Cerutti, T. McIntyre, T. Minowa, K. Pingoud, 2011 *Bioenergy In IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation*, O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, K. Seyboth, P. Matschoss, S. Kadner, T. Zwickel, P. Eickemeier, G. Hansen, S. Schlömer, C. von Stechow (Eds.), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA
 14. Kern S., Pfeifer Ch., Hofbauer H. Synergetic Utilization of Renewable and Fossil Fuels: Dual Fluidized Bed Steam Co-gasification of Coal and Wood, APCBEE Procedia, Volume 1, (2012), s. 136-140
 15. Shi-Yin Lin; Development of Ca Looping Three-Towers CFB Biomass/Coal gasification, Energy Procedia, Volume 63, (2014), s. 2116-2121
 16. Collot A., G., Zhuo Y., Dugwell D.R., Kandiyoti R., Co-pyrolysis and co-gasification of coal and biomass in bench-scale fixed-bed and fluidised bed reactors, Fuel 78 (1999) s. 667-679.
 17. D.G. Roberts, D.J. Harris, Char gasification in mixtures of CO₂ and H₂O: competition and inhibition, Fuel, Volume 86 (2007), s. 2672–2678
 18. Y. Bai, Y. Wang, S. Zhu, L. Yan, F. Li, K. Xie, *Synergistic effect between CO₂ and H₂O on reactivity during coal chars gasification*, Fuel, Volume 126 (2014), s. 1–7
 19. Zaccariello, L.; Mastellone, M.L. Fluidized-Bed Gasification of Plastic Waste, Wood, and Their Blends with Coal. Energies Volume 8 (2015), s. 8052-8068.
 20. Skorek-Osikowska A., Bartela Ł., Kotowicz J., *Influence of selected parameters on the effectiveness of IGCC system integrated with CCS installation*, Chemical and Process Engineering Volume 35, Issue 2 (2014), s. 233-248.
 21. Piskowska-Wasiak J. *Oczyszczanie i przetwarzanie gazu ze zgazowania biomasy w celu wytworzenia SNG*, Nafta-Gaz, maj 2011, nr 5/2011 s. 347-360 [online: <http://archiwum.inig.pl/inst/nafta-gaz/nafta-gaz/Nafta-Gaz-2011-05-07.pdf>; dostęp 04/2016],
 22. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej 2015/2193 z dnia 25 listopada 2015 r. w sprawie ograniczenia emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza ze średnich obiektów energetycznego spalania

Wybrane rozwiązania technologiczne zgazowania paliw stałych na przykładzie węgla i odpadów

Paliwa stałe stanowią jeden, z podstawowych surowców znajdujących zastosowanie we współczesnej energetyce zawodowej. Ich właściwości uzależniają kierunek postępowania, którym są procesy termiczne. Jednym, z rozwiązań umożliwiających takie postępowanie, jest zgazowanie. Proces ten umożliwia wytworzenie gazu palnego o określonej kaloryczności, w wyniku kontaktu stałej substancji (paliwa) z czynnikiem zgazowującym. Można go realizować w różnego rodzaju instalacjach energetycznego wykorzystania i przekształcenia paliw posiadających różne parametry techniczne oraz przy wykorzystaniu różnych czynników zgazowujących.

W artykule przedstawiono rozwiązania technologiczne umożliwiające wytwarzanie gazów syntezowych w procesie zgazowania paliw stałych. Wytworzony gaz syntezowy może zostać wykorzystany do produkcji ciepła, energii elektrycznej bądź obu tych form energii równocześnie, jak również do syntez chemicznych

The selected technological solutions of solid fuel gasification on the example of coal and waste

One of main raw materials used in power industry are solid fuels. The target of proceedings which are mainly thermal processes depends on their physical and chemical properties. Gasification is one of solutions allows such proceedings. Production of combustible syngas with specific calorific value through the contact between gasification agent and solid fuel by this process. On the different installations, using different gasification agents and using fuels with different physical and chemical properties, gasification process can be realized.

The solutions technologies of production syngas in the solid fuels gasification process was shown in this article. Syngas produced during the gasification process can be used for production of useful energy like heat and electricity or both of this form at the same time. The syngas produced during the gasification process can be use to the chemical synthesis.

Agnieszka Gaschi-Uciecha¹

Klasyfikacja zapasów materiałowych– studium przypadku

1. Wprowadzenie

Logistyka obok zarządzania produkcją oraz jakością, znajduje zastosowanie w prawie, że każdym przedsiębiorstwie. Do najważniejszych obszarów w przedsiębiorstwach, w których istotne znaczenie ma logistyka to zaopatrzenie, produkcja oraz dystrybucja. Jednym z najważniejszych procesów w przedsiębiorstwie produkcyjnym jest proces zaopatrzenia, bowiem umożliwia optymalizację działalności przedsiębiorstwa w dziedzinie surowców, półfabrykatów oraz innych produktów niezbędnych do produkcji [1].

Celem artykułu było wykorzystanie analizy ABC/XYZ do analizy dostaw surowców w przedsiębiorstwie produkcyjnym branży spożywczej. Metoda ta umożliwiła wskazanie, które z surowców mają dla badanego przedsiębiorstwa największe znaczenie z punktu widzenia: wartości zakupu (ABC) oraz zapotrzebowania (XYZ).

2. Metodologia zastosowana w analizie

2.1. Metoda ABC/XYZ

Jedną z metod, która ma zastosowanie w analizie zaopatrzenia jest metoda ABC. Używana jest przede wszystkim w celu identyfikacji oraz określenia poziomu istotności analizowanych problemów [1]. Analiza ABC polega na wydzieleniu analizowanego zbioru towarów według trzech grup, oznaczonych odpowiednio symbolami A, B i C. Grupa A to grupa towarów mająca znaczny udział w obrocie całkowitym - przydzielono jej wartość 80% całej wartości przyjętego kryterium. Z kolei grupa artykułów oznaczona literą B generuje kolejne 15% wartości kryterium. Ostatnią grupą obejmującą pozostały procent wartości cechy to grupa C. Zaskakującym może być fakt że zazwyczaj grupa A, generująca znaczną większość analizowanej cechy, ma zazwyczaj niewielki udział procentowy liczebności w odniesieniu do wszystkich rozpatrywanych pozycji. Zjawisko to zwane jest regułą 80/20 i wynika z zasady Pareto, na której analiza ABC opiera swoją filozofię [2].

¹ Agnieszka.Gaschi-Uciecha@polsl.pl, Wydział Organizacji i Zarządzania Politechniki Śląskiej, Instytut Zarządzania i Administracji, Zakład Zarządzania Przedsiębiorstwem i Logistyki.

Zatem analiza ABC pozwala na skoncentrowanie się na tych typach towarów, których obroty zajmują wysokie miejsce w całkowitej wielkości obrotów danego przedsiębiorstwa. [3].

Klasyfikacja metodą ABC różnicuje występujące w przedsiębiorstwie asortymenty z punktu widzenia ich „cenneści”. Cenneść zapasu można wyznaczyć biorąc pod uwagę następujące kryteria: zapasy absolutnie niezbędne do produkcji, zapasy o krytycznym znaczeniu dla utrzymania produkcji, zapasy o krótkim okresie przechowywania, zapasy o długim czasie dostawy, zapasy podatne na kradzieży, zapasy dóbr charakteryzujących się dużymi gabarytami oraz dużą wagą, zapasy nieprzydatne z uwagi na zmianę bądź unowocześnienie produkcji, zapasy wymagające specjalnego składowania [4].

Metodą odwrotną do metody ABC, z uwagi na zwrot wektora zapotrzebowania [4] jest analiza XYZ. Pokazuje ona różnice między towarem magazynowanym a wykorzystywanym. Jej wyniki sortowane są w kolejności malejącej wartości oraz grupowane odpowiednio w kategorii X,Y,Z.. Pierwszą grupą X jest grupa, która pozwala na względnie wiarygodne prognozy zapotrzebowania, zapotrzebowanie na nie można łatwo przewidzieć. Są to materiały zużywane w dużych ilościach, zwykle regularnie. Elementy grupy Y stanowią towary „sezonowe”, na które zapotrzebowanie jest mniejsze, trudniej jest więc je przewidywać. Z kolei grupa, oznaczona Z to towary wolno rotujące, używane bardzo nieregularnie oraz w małych ilościach i dlatego wielkość ich dostaw jest trudna do przewidzenia [1].

Analizę XYZ stosuje się często jako uzupełnienie analizy ABC. Każda z tych analiz jest jednokryterialna, z połączenia tych dwóch typów analiz powstała analiza ABC/XYZ zwana również dwukryterialną. Realizacja dwukryterialnej analizy ułatwia podział wszelkiego branego pod uwagę towaru magazynu na dziewięć grup [3].

W tablicy 1 przedstawiono powiązanie obu metod.

Tabela 1. Powiązanie metody ABC i XYZ

Dokładność diagnozy	Wartościowość		
	A	B	C
X	wysoki poziom wartości zużycia, wysoka dokładność prognozy	średni poziom wartości zużycia, wysoka dokładność prognozy	niski poziom wartości zużycia, wysoka dokładność prognozy
Y	wysoki poziom wartości zużycia, średnia dokładność prognozy	średni poziom wartości zużycia, średnia dokładność prognozy	niski poziom wartości zużycia, średnia dokładność prognozy
Z	wysoki poziom wartości zużycia, niska dokładność prognozy	średni poziom wartości zużycia, niska dokładność prognozy	niski poziom wartości zużycia, niska dokładność prognozy

Źródło: [3], s. 60

Powyższa macierz pozwala na dopasowanie podejmowanych działań do poszczególnych grup zapasów [3].

Materiały z grupy XA powinny być „traktowane z największą starannością z uwagi na wysoką wartość, natomiast poziomy zapasów tych materiałów powinny być relatywnie niskie z uwagi na wysoką dokładność prognozowania ich zużycia” [4].

3. Charakterystyka badanego obiektu

Badane przedsiębiorstwo produkcyjne branży spożywczej jest spółką rodzinną działającą na śląskim rynku od 1991 roku.

Po przeprowadzeniu gruntownego remontu i modernizacji w październiku 1991 roku ruszyła produkcja. Początkowo produkowano głównie wyroby piekarskie (pieczywo). W 2000 roku dobudowano dwie hale produkcyjne oraz rozszerzono asortyment o wyroby półcukiernicze. Od początku działalności w budynku istniał również firmowy sklepik spożywczy.

Firma zatrudnia pracowników etatowych, którzy dzielą się odpowiednio na działy: *Produkcyjny*: kierownik produkcji, cukiernicy, piekarze technolodzy, piecowy, *Dystrybucji*: magazynier, kierowcy, *Sprzedaży*: sprzedawcy oraz *Obsługa sprzątająca*.

Celem firmy jest sprostanie wymogom nowych przepisów sanitarnych i stosowanie najnowszych technologii wypieku w związku z wymogami HACCP - zasady Dobrej Praktyki Produkcyjnej GMP i Dobrej Praktyki Higienicznej (GHP).

Misją firmy jest dostarczenia jak najwyższej jakości pieczywa w celu stworzenia długotrwałych relacji z klientami.

Przedmiotem działalności piekarni są wyroby piekarskie m.in. chleb, bułki, a także wyroby półcukiernicze.

Firma obecnie wprowadza nowe produkty piekarskie tj. chleb z dodatkiem zbóż. Obecne maszyny przedsiębiorstwa nie są tak nowoczesne i nie spełniają już oczekiwań właścicieli. W związku z tym przedsiębiorstwo zaopatruje się w nowe surowce oraz zakupuje nowoczesne urządzenia.

W dzisiejszych czasach producenci oferują szeroki asortyment maszyn i urządzeń oraz nowoczesne linie produkcyjne, z których powinna skorzystać.

Przedsiębiorstwo obecnie inwestuje w nowe wyposażenie wnętrza oraz w modernizację budynku. W chwili obecnej zakończono prace remontu budynku oraz pomieszczeń wewnętrznych. Dalsze prace związane są z polepszeniem jakości produktów, efektywnością i wygodą pracy pracowników. Te działania wiążą się z zakupem nowoczesnych sprzętów, które m.in. odciążą pracowników z wykonywania niektórych zadań.

Firma działa na rynku lokalnym. Posiada trzy swoje sklepy oraz rozwodzi towar w okolicach Zabrze, Rudy Śląskiej i okolic. Głównymi odbiorcami są konsumenci indywidualni i sklepy detaliczne. Przedsiębiorstwo zaopatruje się

samodzielnie w hurtowniach oraz na giełdzie towarowej, a także korzysta z usług dostawców.

Obecnie na rynku panuje duża konkurencja. W pobliżu usytuowanych jest wiele sklepów i piekarni, które walczą między sobą ceną oraz różnorodnością oferowanych produktów.

4. Analiza wyników

W tabeli 2 przedstawiony został wykaz surowców wraz z uwzględnieniem miesięcznego wolumenu zapotrzebowania, udziału ilościowego oraz miesięcznego wahanía zużycia, które zostały poddane analizie ABC. Dane przedstawione w poniższej tabeli zebrano na podstawie materiałów otrzymanych z przedsiębiorstwa oraz przeprowadzonych obserwacji.

Tabela 2. Zbiór danych

Surowiec		Miesięczny wolumen zapotrzebowania [PLN]	Udział ilościowy [%]	Miesięczne wahanía zużycia [PLN]
S1	Mąka	27 665,00	35,84	+/-10
S2	Cukier	510,00	4,64	+/-10
S3	Sól	45,00	1,06	+/-10
S4	Mieszanki chlebowe	2 400,00	1,04	+/-100
S5	Proszek do pieczenia	7,55	1,50	+/-1
S6	Drożdże	175,00	1,07	+/-20
S7	Cukier puder	148,00	1,02	+/-40
S8	Kakao	12,95	1,03	+/-40
S9	Mak	14,50	1,04	+/-60
S10	Masło	544,00	7,57	+/-40
S11	Margaryna	211,71	5,43	+/-20
S12	Mleko	50,00	1,28	+/-40
S13	Czekolada	10,55	1,25	+/-60
S14	Olej	22,40	1,04	+/-20
S15	Owoce i warzywa mrożone	588,00	1,60	+/-20
S16	Marmolada	1 546,76	1,45	+/-20
S17	Twaróg	1 881,50	4,16	+/-60
S18	Jaja spożywcze	123,20	27,98	+/-10
Σ		35 956,12	100	

Źródło: Opracowanie własne na podstawie materiałów otrzymanych z badanego przedsiębiorstwa produkcyjnego branży spożywczej

W pierwszym kroku obliczono wartość poszczególnych surowców w wolumenie zapotrzebowania oraz przyporządkowano wartość oceny wahanía

danego zużycia (tabela 3). W celu przedstawienia wahań zapotrzebowania na dany surowiec została użyta ocena punktowa dla grupy XYZ.

Tabela 3 .Ocena wahań wartości zużycia surowców

Surowiec	Miesięczny wolumen zapotrzebowania [PLN]	Wartościowy udział zapotrzebowania [%]	Udział ilościowy [%]	Miesięczne wahania zużycia [PLN]	Ocena wahań zużycia
S1	27 66,00	76,94	35,84	+/-10	9
S2	510,00	6,67	4,64	+/-10	9
S3	45,00	5,23	1,06	+/-10	9
S4	24 00	4,30	1,04	+/-100	1
S5	7,55	1,64	1,50	+/-1	9
S6	175,00	1,51	1,07	+/-20	8
S7	148,00	1,42	1,02	+/-40	6
S8	12,95	0,59	1,03	+/-40	6
S9	14,50	0,49	1,04	+/-60	3
S10	544,0	0,41	7,57	+/-40	6
S11	211,71	0,34	5,43	+/-20	8
S12	50,00	0,14	1,28	+/-40	6
S13	10,55	0,13	1,25	+/-60	3
S14	22,40	0,06	1,04	+/-20	8
S15	588,00	0,04	1,60	+/-20	8
S16	1 546,76	0,04	1,45	+/-20	8
S17	1 881,50	0,03	4,16	+/-60	3
S18	123,20	0,02	27,98	+/-10	9
Σ	35 956,12	100	100		

Źródło: Opracowanie własne

W kolejnym roku w tabeli 4 wszystkie surowce uporządkowano według wartości miesięcznego wolumenu zapotrzebowania od największego do najmniejszego. Wyliczono skumulowane wielkości dla wartościowego oraz ilościowego zapotrzebowania.

Tabela 4. Ułożenie nowego porządku tabeli - malejąca kolejność wolumenów zapotrzebowania z obliczeniem wielkości skumulowanych

Surowiec	Miesięczny wolumen zapotrzebowania	Wartościowy udział zapotrzebowania		Udział ilościowy		Ocena wahań zużycia
	[PLN]	[%]	[skum.%]	[%]	[skum %]	[pkt.]
S1	2 7665	76,94	76,94	35,84	35,84	9
S4	2400	6,67	83,62	1,04	36,88	9
S17	1 881,5	5,23	88,85	4,16	41,04	9
S16	1 546,76	4,30	93,15	1,45	42,49	1
S15	588	1,64	94,79	1,6	44,09	9
S10	544	1,51	96,30	7,57	51,66	8
S2	510	1,42	97,72	4,64	56,3	6

S11	211,71	0,59	98,31	5,43	61,73	6
S6	175	0,49	98,79	1,07	62,8	3
S7	148	0,41	99,20	1,02	63,82	6
S18	123,2	0,34	99,55	27,98	91,8	8
S12	50	0,14	99,69	1,28	93,08	6
S3	45	0,13	99,81	1,06	94,14	3
S14	22,40	0,06	99,87	1,04	95,18	8
S9	14,50	0,04	99,91	1,04	96,22	8
S8	12,95	0,04	99,95	1,03	97,25	8
S13	10,55	0,03	99,98	1,25	98,5	3
S5	7,55	0,02	100,00	1,5	100	9
Σ	35 956,12	100		100		

Źródło: Opracowanie własne

Kolejnym krokiem było pogrupowanie surowców według obliczonych współczynników na trzy podstawowe grupy ABC oraz według podanych zaleceń dotyczących zapotrzebowania dla grupy XYZ, co zostało zaprezentowane w tabeli 5.

Tabela 5. Ułożenie nowego porządku tabeli - malejąca kolejność wolumenów zapotrzebowania z obliczeniem wielkości skumulowanych

Sur.	Miesięczny wolumen zapotrzebowania	Wartościowy udział zapotrzebowania		Udział w ogólnej całości		Oce na wah ań zużyc ia	Grupowe zlecenia	
	[PLN]	[%]	[skum .%]	[%]	[skum %]	[pkt .]	ABC	XYZ
S1	27665,00	76,94	76,94	35,84	35,84	9	B	X
S4	2 400,00	6,67	83,62	1,04	36,88	9	B	Z
S17	1881,5	5,23	88,85	4,16	41,04	9	B	Z
S16	1546,76	4,30	93,15	1,45	42,49	1	B	X
S15	588,00	1,64	94,79	1,60	44,09	9	B	X
S10	544,00	1,51	96,30	7,57	51,66	8	C	Y
S2	510,00	1,42	97,72	4,64	56,30	6	C	X
S11	211,71	0,59	98,31	5,43	61,73	6	C	X
S6	175,00	0,49	98,79	1,07	62,80	3	C	X
S7	148,00	0,41	99,20	1,02	63,82	6	C	Y
S18	123,20	0,34	99,55	27,98	91,80	8	C	X
S12	50,00	0,14	99,69	1,28	93,08	6	C	Y
S3	45,00	0,13	99,81	1,06	94,14	3	C	X
S14	22,40	0,06	99,87	1,04	95,18	8	C	X
S9	14,50	0,04	99,91	1,04	96,22	8	C	Z
S8	12,95	0,04	99,95	1,03	97,25	8	C	Y
S13	10,55	0,03	99,98	1,25	98,50	3	C	Z

S5	7,55	0,02	100,0 0	1,50	100	9	C	X
Σ	35956,12	100		100				

Źródło: Opracowanie własne

Z tabeli można wyciągnąć następujące wnioski:

- do grupy B należą wszystkie surowce, których skumulowana wartość wartościowego udziału zapotrzebowania nie jest większa niż 95%, a skumulowana wartość udziału w ogólnej całości nie przekracza 50%. Do tej grupy surowców w badanym przedsiębiorstwie zaliczono: mąkę, mieszankę chlebową, mrożone owoce i warzywa, marmoladę oraz twaróg,
- do grupy C należą wszystkie pozostałe surowce, do których zaliczono: masło, cukier, margarynę, drożdże, cukier puder, jaja spożywcze, mleko, sól, olej, mak, kakao, czekoladę, proszek do pieczenia.

W celu uzyskania pełniejszego obrazu przeprowadzonej analizy ABC, wykorzystano analizę uzupełniającą XYZ, której wyniki przedstawiono również w tabeli 5.

W trakcie przeprowadzania analizy XYZ dokonano oceny punktowej dla poszczególnych grup:

- | | |
|--------------------------------|--------------------|
| Grupa: X – stałe zaopatrzenie, | Ocena: 10 - 9 pkt. |
| Y – wahające się zaopatrzenie, | 8 - 4 pkt. |
| Z – niestałe zaopatrzenie. | 3 – 1 pkt. |

W przypadku badanego przedsiębiorstwa dokonano następującego podziału surowców z uwagi na zapotrzebowanie:

- do grupy X zaliczono następujące surowce: mąkę, mrożone owoce i marmoladę, cukier, margarynę, drożdże, jaja spożywcze, sól, olej, proszek dopieczenia,
- do grupy Y zaliczono: masło, cukier puder, mleko, kakao,
- natomiast do grupy Z zaliczono pozostałe surowce, a mianowicie: mieszanki chlebowe, twaróg, mak oraz czekoladę.

Dzięki przeprowadzonej analizie XYZ, określono, które z surowców w badanym przedsiębiorstwie są najczęściej kupowane. Do grupy X należą surowce regularnie kupowane, a badane przedsiębiorstwo zgłasza na nie ciągłe zapotrzebowanie. Przedsiębiorstwo na surowce z grupy Y rzadziej zgłasza zapotrzebowanie, a surowce z grupy Z są kupowane stosunkowo rzadko - tylko w razie występowania na nie zapotrzebowania.

Dodatkowo przeprowadzono analizę ABC/XYZ, która pozwala na bardziej racjonalne podejście do gospodarki materiałowej. Dwuwymiarowa analiza umożliwiła pogrupowanie surowców na 9 grup, które wcześniej zostały opisane w tabeli 1. W wyniku przeprowadzonej analizy dla badanego przedsiębiorstwa uzyskano następujące wyniki, przedstawione w tabeli 4.

Tabela 4. Analiza ABC/XYZ

	X	Y	Z
A			
B	S1, S15, S16	S10	S4, S17
C	S2, S11, S6, S18 S3, S14, S5	S7, S12, S8	S9, S13

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [3], s. 66

Wyniki z przeprowadzonej analizy ABC/XYZ potwierdziły, że mąka, mrożone owoce i warzywa oraz marmolada są surowcami najczęściej kupowanymi przez badane przedsiębiorstwo i na nie zgłaszane jest największe zapotrzebowanie. W grupie BY znalazły się surowce, które są kupowane dość często przez badane przedsiębiorstwo lecz zapotrzebowanie na nie zalicza się do średniej wartości zakupów prowadzonych przez przedsiębiorstwo.

Ponadto w tabeli 4 pogrubione pole ukazuje udział poszczególnych surowców w dostawach typu Just-in-time.

4. Podsumowanie

W artykule przedstawiono analizę zapasów metodami ABC oraz XYZ, jak również przedstawiono powiązanie obu metod. Do badań wybrano przedsiębiorstwo produkcyjne branży spożywczej działające na terenie województwa śląskiego. W celu przeprowadzenia wyżej wymienionych metod wykorzystano zestawienia zamówień złożonych przez przedsiębiorstwo w jednym roku kalendarzowym.

W wyniku przeprowadzonych analiz dokonano identyfikacji surowców, które są najczęściej oraz w największej ilości zamawiane oraz zakupywane przez badane przedsiębiorstwo.

Dzięki tej analizie przedsiębiorstwo może opracować odpowiednie procedury, które umożliwią usprawnienie zaopatrzenia w surowce pierwszej potrzeby.

Na podstawie przeprowadzonej analizy ABC/XYZ może stwierdzić, że do surowców charakteryzujących się największą wartością oraz regularnością zalicza się: mąkę, mrożone owoce i warzywa oraz marmoladę. Natomiast do surowców, które najrzadziej kupowane są przez badane przedsiębiorstwo zaliczane są do grupy CZ – w tym przypadku to mak i czekolada.

Literatura

1. Kardas E., *Analiza zapasów metodami ABC i XYZ w przedsiębiorstwie budowlanym*, Logistyka 6/2013, s. 597.
2. Korzeń Z.: *Logistyczne systemy transportu bliskiego i magazynowania*, Poznań 1999.
3. Krystek J.: *Analiza procesu magazynowania w magazynie wysokiego składowania*, [w:] Komputerowo zintegrowane zarządzanie. T. 1. R Knosala (red.), Oficyna Wydaw. Polskiego Towarzystwa Zarządzania Produkcją, Opole 2011, s. 621.
4. Radziejowska G., Mastej P.: *Logistyka w przedsiębiorstwie. Przewodnik do ćwiczeń, część I*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000, s. 57.

Klasyfikacja zapasów materiałowych– studium

Streszczenie

W artykule przedstawiono metody wspomagające klasyfikację materiałów i zapasów do których zaliczono metodę ABC oraz metodę XYZ. Do badań wybrano przedsiębiorstwo produkcyjne branży spożywczej prowadzące swoją działalność na terenie województwa śląskiego. W celu przeprowadzenia analizy ABC i XYZ wykorzystano zestawienia zamówień złożonych przez badane przedsiębiorstwo w jednym roku kalendarzowym. W wyniku przeprowadzonych analiz dokonano identyfikacji surowców, które są najczęściej i w największej ilości zamawiane oraz zakupywane przez przedsiębiorstwo. Ponadto zidentyfikowano te surowce, które zamawiane są okazjonalnie oraz w niewielkiej ilości.

The classification of inventory materialowych- study

Abstract

The article presents the methods supporting the classification of materials and supplies which included the ABC method and the method of XYZ . Selected for the production company food industry carrying out their activities on threnody Silesian province . In order to analyze ABC and XYZ used compilation of orders placed by the surveyed company in one calendar year . The analyzes for the identification of raw materials, which are the most and the largest number of ordered and purchased by the company. In addition, these materials have been identified which are ordered occasionally and in small amounts .

Katarzyna Katana

Innowacje społeczne w kontekście poprawy jakości życia

1. Wstęp

Podjmując tematykę innowacji społecznych w kontekście poprawy jakości życia należy zwrócić uwagę czym są w ogóle innowacje społeczne. Zagadnienie to funkcjonuje w świecie nauki dopiero od niedawna, jednakże nie znaczy to, iż w przestrzeni publicznej nie jest obecne od dawna. Obecnie innowacje społeczne stały się nieodzownym elementem polityki współczesnego świata. Innowacje społeczne to wszystko to co powoduje zmianę, która była pożądana przez społeczeństwo i ma ona w konsekwencji prowadzić do poprawy jakości życia tego społeczeństwa. W wielu definicjach innowacji społecznych spotkać można odwołania do wpływu jakie mają one mieć na jakość życia społeczeństwa.

Niniejsze rozważania mają charakter teoretyczny i skupiają się na tematyce innowacji społecznych w kontekście poprawy jakości życia.

2. Istota innowacji społecznych

W literaturze przedmiotu dotyczącej zagadnienia innowacji społecznych można spotkać się z wieloma jej definicjami, co wskazuje na złożoność i różne podejścia do tego zagadnienia.

Według G. Mulgana innowacje społeczne to innowacyjne działania oraz usługi motywowane celem zaspokojenia potrzeby społecznej, które są wdrażane i upowszechniane przeważnie przez organizacje kierujące się celami społecznymi [1].

Forum ds. Innowacji Społecznych w ramach OCDE definiuje innowacje społeczne jako zmianę koncepcji, procesu, produktu, zmian organizacyjnych, zmianę w modelu finansowania, odpowiadającą nowemu charakterowi relacji z zainteresowanymi stronami oraz nowemu terytorium. Innowacja społeczna poszukuje nowych rozwiązań problemów społecznych poprzez identyfikowanie oraz dostarczanie nowych usług, a także poprawę jakości życia osób i społeczności. Rozpoznaje oraz wprowadza nowe sposoby integracji z rynkiem pracy, nowe kompetencje, formy pracy i formy uczestnictwa jako różnorodne elementy, które wpływają na poprawę sytuacji osoby na rynku pracy [2].

Z kolei Komisja Europejska rozumie innowacje społeczne jako rozwój oraz wprowadzanie nowych pomysłów w celu zaspokojenia potrzeb społecznych. Istotą innowacji społecznych jest polepszenie dobrobytu ludzi. Innowacje społeczne odnoszą się do całego procesu, gdzie nowe odpowiedzi na społeczne potrzeby wypracowane zostały, aby przynieść lepsze rezultaty społeczne [3].

Polityka Unii Europejskiej od pewnego czasu bardzo mocno wspiera wszelkiego rodzaju inicjatywy związane z generowaniem i wdrażaniem innowacji społecznych. Innowacje społeczne stały się nieodzownym elementem wielu inicjatyw Komisji Europejskiej m. in. Programu walki z ubóstwem i wykluczeniem społecznym, Innowacje na rzecz rozwoju przedsiębiorczości społecznej, Innowacyjna Unia i wielu innych programach [4].

Innowacje społeczne odnoszą się przeważnie do przedsięwzięć, które mają na celu poprawę warunków ekonomicznych i jakości życia społeczeństwa. Dotyczą one problemów zabezpieczenia socjalnego, pomocy społecznej, poprawy warunków pracy, walki z wykluczeniem społecznym, czy redukcji bezrobocia. Innowacje społeczne związane są również z działaniami, które zorientowane są na rozwiązywanie problemów edukacyjnych, ekologicznych oraz finansowych związanych z zaopatrzeniem emerytalnym, a także opieką zdrowotną, przeciwdziałaniem przestępczości oraz konfliktom społecznym [5].

Zdaniem M. Panek- Owsiańskiej istnieją pewne czynniki wpływające na rozwój innowacyjności społecznej, a mianowicie [6]:

Kapitał społeczny i kreatywny – innowacje społeczne opierają się na wysokim kapitale społecznym i kreatywnym;

- Współpraca międzysektorowa – innowacje społeczne powinny być wspierane przez organizacje pozarządowe, przedsiębiorstwa społeczne, władzę administracyjną oraz biznes. Jednostki instytucjonalne powinny być inkubatorami innowacyjności przy wykorzystaniu zasobów społecznych;
- Wymiar międzynarodowy – współpraca międzynarodowa oraz korzystanie z doświadczeń i wiedzy zgromadzonych w innych państwach (poprzez wdrażanie dobrych praktyk innowacji społecznych);
- Nowoczesne technologie – zastosowanie nowoczesnych technologii (np. ICT) pozytywnie wpływa na zwiększanie szans innowacyjnych rozwiązań problemów społecznych;
- Elastyczność procedur przy procesie – innowacje społeczne zakładają nieprzewidywalność i zmienność efektów danego rozwiązania. Administracja publiczna i stosowane przez nią procedury muszą być elastyczne i otwarte na zmiany;
- Wolność – wolność w zakresie procedur czy współpracy sprzyja większej innowacyjności społecznej;
- Nowe formy zarządzania (empowerment) – np. realizacje polityk publicznych z udziałem partnerów różnych sektorów (zarządzanie partycypacyjne);
- Własność społeczna – to nowa, społeczna forma posiadania zasobów materialnych i niematerialnych (w stosunku do własności prywatnej i publicznej), która nie jest przypisana do konkretnych podmiotów,

a wynika ze społecznej integracji kapitału ludzkiego oraz spółdzielczości.

Analizując literaturę przedmiotu można znaleźć zbiór cech opisujących innowacje społeczne, zaliczyć można do nich [7]:

- cel społeczny, innowacja społeczna jest bodźcem do kreowania zmiany społecznej, podnoszenia jakości życia oraz poszukiwania rozwiązań różnych problemów;
- motywację;
- nowatorstwo, innowacje społeczne to nowe pomysły bądź ulepszone pomysły już istniejące;
- podmioty promujące innowacje społeczne, mogą to być zarówno przedsiębiorstwa z sektora publicznego jak i prywatnego, a także organizacje społeczne;
- intensyfikowalność, czyli zwiększanie zakresu danej działalności,

zrównoważenie, czyli innowacja społeczna powinna sprostać wyzwaniom gospodarczym i społecznym.

Powyższe rozważania to tylko krótkie przybliżenie tematu, ponieważ innowacje społeczne są bardzo złożonym i bardzo obszernym zagadnieniem.

3. Zagadnienie jakości życia

Zagadnienie jakości życia jest bardzo złożone i odnosi się ono do wielu aspektów. W literaturze przedmiotu należć można wiele definicji tego zagadnienia, ponieważ ma ono charakter interdyscyplinarny i w zależności od dziedziny, w której ten termin jest rozpatrywany, będzie ono tłumaczone w różnoraki sposób.

Początkowo jakość życia była rozpatrywana w kategorii satysfakcji z życia oraz poczucia szczęścia, jednak z czasem zagadnienie to ewaluowało i przybierało różne interpretacje.

Według R. Kolmana jakość życia to stopień zaspokojenia potrzeb materialnych i duchowych, które przekładają się na poziom życia człowieka oraz społeczeństwa. Jakość życia jest poziomem satysfakcjonujących jednostkę oczekiwań wobec wymagań normalności, a także przewidywalność życia oraz działania w codziennych sytuacjach [8].

Często jakość życia określana jest przez dwie kategorie czynników, a mianowicie: warunków obiektywnych oraz warunków subiektywnych samopoczucia. Do pierwszej kategorii zaliczyć można warunki ekonomiczne oraz społeczne, natomiast do drugiej kategorii przekonania, odczucia, pragnienia oraz dążenia jednostki, które związane są z wartościami egzystencjonalnymi [9].

Pomiar jakości życia powinien obejmować dwa aspekty, o których wspomniano wyżej, a mianowicie [10]:

- szeroko rozumiane warunki obiektywne tj. warunki materialne, zdrowie, edukacja, czas wolny;
- dobrobyt subiektywny czyli satysfakcja jaką czerpie człowiek z całości życia i z różnych jego aspektów, a także samopoczucie psychiczne i odczuwalne stany emocjonalne.

Zdaniem A. Rumińskiego jakość życia może być ujmowana w różnych wymiarach człowieczeństwa, a mianowicie [11]:

- w wymiarze społeczno- ekonomicznym, gdzie jakość życia rozpatrywana jest w aspekcie egzystencjalnym, a zwłaszcza szeroko rozumianego poczucia bezpieczeństwa jednostki takie jak: zaspokojenie potrzeb biologicznych, szanowanie praw człowieka, zapewnienie pracy,
- w wymiarze etyczno- aksjologicznym, gdzie jakość życia rozpatrywana jest jako subiektywna ocena satysfakcji oraz zadowolenia z sensu ludzkiej egzystencji, a także dobrego działania budowanego na porządku etycznym.

Światowa Organizacja Zdrowia z kolei (World Health Organization) definiuje jakość życia jako indywidualny sposób postrzegania przez jednostki swych pozycji życiowych w kontekście kultury oraz systemu wartości, w których jednostki egzystują w powiązaniu z celami własnymi, oczekiwaniami i standardami. Jakość życia w definicji WHO to szeroko pojęta koncepcja, na którą składają się takie komponenty jak zdrowie fizyczne jednostki, stan psychiczny jednostki, relacje społeczne, stopień niezależności jednostki, a także stosunek jednostki do znaczących cech otaczającego środowiska [12].

A. Bańka w swych rozważaniach nad problematyką jakości życia uważa, iż zagadnienie to jest kategorią, która zmienia się pod wpływem codziennych doświadczeń każdego człowieka. Szczęście, dobrostan oraz jakość życia to w jego ocenie wynik ciągłego, nieustającego rozwoju człowieka. Dokonując analizy jakości życia należy opierać się na wielu informacjach często pochodzących z różnych źródeł, do których zaliczyć można np. sytuacje i wydarzenia, jakich człowiek doświadczył w przeszłości, czy też cele i oczekiwania człowieka wobec przyszłości [13].

Jakość życia odnosi się do wielu różnych aspektów ludzkiego życia, do których można zaliczyć [14]:

- bogactwo dóbr materialnych;
- bogactwo duchowe;
- zdrowie oraz samopoczucie;
- bezpieczeństwo w szeroko rozumianym pojęciu np. zdrowotne, ekonomiczne;
- poczucie zakorzenienia w lokalnym środowisku, stosunki międzyludzkie, udział w życiu danej społeczności.

Zdaniem A. Sena jakość życia tworzona jest pod wpływem pięciu podstawowych determinant [15]:

- wolność polityczna- czyli klasyczny zestaw swobód, które stanowią podstawę działania współczesnej demokracji;
- możliwości ekonomiczne, którym odpowiadałyby prawa gospodarcze, będące gwarantem dostępu do zasobów ekonomicznych i regulacje warunków ich wymiany;
- możliwości społeczne to instytucje edukacyjne oraz opieki zdrowotnej, które pełnią istotną rolę dla podmiotowości politycznej oraz gospodarczej;
- gwarancje jawności, które regulowane są przez ustawę o dostępie do informacji publicznej oraz ustawę o zamówieniach publicznych, które podnoszą poziom zaufania w stosunkach międzyludzkich oraz mają przeciwdziałać korupcji;
- zabezpieczenia społeczne, które mają zapewniać sprawne funkcjonowanie bezpieczeństwa socjalnego w formie instytucji o trwałym charakterze takim jak zasiłki bezrobotnych czy ubogich.

4. Innowacje społeczne w kontekście poprawy jakości życia

Dokonując analizy innowacji społecznych należy podkreślić, iż mają one za zadanie podnosić jakość życia społeczeństwa i odnoszą się one do każdej sfery działalności człowieka, którą można poprawić czy ulepszyć [4].

Zdaniem A. Olejniczuk- Merty tym co wyróżnia innowacje społeczne jest podnoszenie jakości życia społeczeństwa zarówno w domu, pracy jak również w otoczeniu społeczno- przyrodniczym. Ponadto podkreśla, iż uwzględniając efekty zmian innowacji społecznych należy w nich zapewnić osiągnięcie zamierzonego celu, czyli podniesienie jakości życia społeczeństwa oraz tworzenie nowych relacji społecznych [16].

Celem generowania i wdrażania innowacji społecznych jest poprawa jakości życia społeczeństwa, co można zaobserwować na podstawie analizy przykładów innowacji społecznych.

Przykładem innowacji społecznych wpływających na jakość życia społeczeństwa może być np. działalność Gdańskiej Fundacji Innowacji Społecznych. Fundacja ta stworzyła domy dla dzieci, które pozbawione zostały opieki rodzicielskiej. Ich starania skupiły się na stworzeniu dzieciom warunków, które najbardziej przypominają dom rodzinny. Inicjatywa ta miała pozwolić na możliwość stworzenia alternatywy dla umieszczania dzieci w domach dziecka. Idea domów dla dzieci przyczynia się do poprawy komfortu i jakości życia dzieci i młodzieży niechcianej.

Kolejnym przykładem innowacji społecznych wpływających na poprawę jakości życia są tzw. banki czasu. Działają one na zasadzie wzajemnej nieodpłatnej pomocy, gdzie jednostką rozliczeniową jest godzina zegarowa. Takie banki działają często jako niesformalizowane inicjatywy lub formy działalności organizacji pozarządowych. Przykładem takiej działalności

w ramach organizacji pozarządowej jest Bank Czasu Matek, którego inicjatorem była Fundacja MaMa. Działania banku polegają na wymianie czasu i umiejętności między mamami. Każda z uczestniczek wnosi do banku to co może zaoferować i otrzymuje pomoc, która jest jej potrzebna. Usługami, które są oferowane lub potrzebne mogą być np. opieka nad dziećmi, pomoc przy pracach domowych, czy też innych ważnych sprawach. Inicjatywa ta bardzo korzystnie wpływa na jakość życia mam, które mogą w lepszy sposób organizować swoją pracę i życie prywatne [17].

Inną bardzo ważną innowacją społeczną mającą przełożenie na poprawę jakości życia jest projekt autonomicznego pojazdu tworzony przez Koncern Toyota Motor Co. wraz z dwoma amerykańskimi uczelniami- Uniwersytet Stanforda oraz Massachusetts Institute of Technology (MIT). Technologia ta ma zmienić przyszłość przemysłu motoryzacyjnego oraz wpływać na poprawę bezpieczeństwa, a także zmniejszyć ilość wypadków śmiertelnych na drogach. Takie pojazdy wyposażone są również w interfejs, dzięki któremu wypadki drogowe niemal całkowicie zostaną wyeliminowane. Oznacza to, iż osoby, które nie posiadają doświadczenia w prowadzeniu pojazdów nie stworzą zagrożenia na drodze.

Idea mikrokredytów to także przykład innowacji społecznych poprawiających jakość życia. Kredyty te odgrywają dużą rolę w uzyskiwaniu wolności ekonomicznej osób ubogich w krajach rozwijających się. Ten typ innowacji społecznej stanowi narzędzie do walki z ubóstwem oraz przyczynia się do budowania kapitału społecznego i społecznej odpowiedzialności [18].

Firma Ivona Software, założona przez dwóch absolwentów Politechniki Gdańskiej, tworzy aplikacje, które wykorzystują algorytm syntezy mowy w oparciu o elementy sztucznej inteligencji oraz mowy ludzkiej. Aplikacja Ivona TTS słuchanie tekstu pisanego przez osoby niedowidzące i niewidome oraz kontaktowanie się osób nie mogących mówić z otoczeniem. Rozwiązanie to pomaga poprawić jakość życia osobom niepełnosprawnym [19].

Następnym przykładem innowacji społecznej, która przekłada się na poprawę jakości życia jest serwis internetowy bezgotówkowej wymiany walut Inkantor.pl, który powstał z inicjatywy kredytobiorców zadłużonych w obcych walutach, twórców inicjatywy społecznej kupfranki.pl. Serwis kupfranki.pl założony został przez kredytobiorcę, który nie zgadzał się z dyktowaniem warunków sprzedaży franków przez banki posiadające uprzywilejowaną pozycję względem klientów indywidualnych. Zwieńczeniem działań inicjatywy była tzw. "Ustawa Antyspreadowa". W następstwie tych wydarzeń powstała spółka inkantor.pl, dzięki której w bezpieczny i tani sposób można dokonać wymiany walut przez Internet. Inicjatywa ta wpłynęła znacząco na poprawę jakości życia kredytobiorców w obcej walucie, którzy nie muszą się już martwić o monopolistyczne zachowania banków przy sprzedaży waluty [20].

Powyżej zaprezentowane przykłady generowania i wdrażania innowacji społecznych w kontekście poprawy jakości życia to tylko nieliczne przykłady,

które potwierdzają całkowicie, iż innowacje społeczne tworzone są z myślą o poprawie warunków życia społeczności.

5. Podsumowanie

Zagadnienie innowacji społecznych stanowi aktualnie jedną z kluczowych determinant rozwoju społeczno- gospodarczego, a ich machiną napędzającą jest luka między tym co powinno być i jak powinno być a tym czego potrzebują ludzie. Dlatego też ważne jest przedstawienie innowacji społecznych w kontekście poprawy jakości życia. To właśnie one mają największy wpływ na to, iż dane grupy ludzi, które z pewnych powodów odczuwały deficyt czegoś mogą liczyć na ich zaspokojenie potrzeb dzięki generowaniu i wdrażaniu innowacji społecznych. Bez względu czy innowacja społeczna ma charakter procesowy, technologiczny czy usługowy ma za zadanie polepszyć jakość życia grupy społecznej, dla której jest tworzona. Ważne jest aby wspierać rozwój innowacji społecznych, ponieważ to dzięki nim społeczności mogą żyć na co raz wyższym poziomie życia. Aktualnie innowacje społeczne stały się szansą na poprawę jakości życia społeczeństw i należy wykorzystywać okazję do wspierania generowania i wdrażania tego typu innowacji.

Literatura

1. Mulgan G. Social innovation. What it is, why it matters and how it can be accelerated, Young Foundation, London 2007, p. 8
2. Caulier- Grice J., Kahn L., Mulgan G., Pulford L., Vasconcelos D. Study of social innovation. A paper prepared by the Social Innovation eXchange (SIX) and the Young Foundation for the Bureau of the European Policy Advisors, The Young Foundation, London 2010, pp. 16- 17
3. European Commission. *Guide to social innovation*, Brussels 2013, pp. 6- 7
4. Katana K. *On social innovation- a description of the phenomenon*, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Organizacja i Zarządzanie z.75, Gliwice 2014, s. 50, 51
5. Duraj J., Papiernik- Wojdera M. *Przedsiębiorczość i innowacyjność*, Wydawnictwo Difin, Warszawa 2010, s. 69
6. Panek-Owsiańska M. *Innowacje społeczne* [w:] Ćwik N. (red.): *Wspólna odpowiedzialność. Rola innowacji*, Forum Odpowiedzialnego Biznesu, Warszawa 2013, s. 43
7. Wyrwa J. *Innowacje społeczne w teorii nauk ekonomicznych* [w:] Wyrwa J. (red.). *Innowacje społeczne w teorii i praktyce*, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa 2014, s. 48- 49
8. Kolman R. *Zespoły badawcze jakości życia*, Problemy Jakości nr 2 2000, s. 2
9. Niedziółka A., Węglowska A. *Jakość życia mieszkańców obszarów wiejskich województwa małopolskiego* [w:] Knapik W., Kowalska M. (red.) *Kapitał ludzki, kulturowy i społeczny a jakość życia mieszkańców obszarów wiejskich województwa małopolskiego*, Wydawnictwo Eikon Plus, Warszawa 2011, s. 179

10. Janoś- Kresło M. *Jakość życia a innowacje społeczne* [w:] Instytut Badań Rynku, Konsumpcji i Koniunktur: *Innowacje społeczne. Od idei do upowszechnienia efektu*, Warszawa 2014, s. 79, 85, 86
11. Rumiński A. *Aksjologiczny wymiar jakości życia*, [w:] Rumiński A. (red.). *Jakość życia studentów*, Oficyna Wydawnicza IMPULS, Kraków 2004, s. 95
12. WHOQOL Group. Study protocol for the World Health Organization project to develop a quality of life assessment instrument, *Quality Life Research*, 2 1993, s. 153-159
13. Bańka A. *Psychologia pracy*, [w:] Strelau J. (red.). *Psychologia, Podręcznik akademicki, t. 3*, Gdańskie Wydawnictwo Psychologiczne, Gdańsk 2005, s. 13
14. Kusterka J. *Jakość życia w aspekcie wybranych wskaźników ekorozwoju* [w:] Tomczyk- Tołkacz J. (red.). *Jakość życia w perspektywie nauk humanistycznych, ekonomicznych i ekologii*, UE we Wrocławiu, Jelenia Góra 2003, s. 190- 197
15. Sen A. *Rozwój i wolność*, Wydawnictwo Zys i S- ka, Warszawa 2002, s. 17- 18, 25
16. Olejniczuk- Merta A.: *Innowacje społeczne wobec społecznych i gospodarczych wyzwań Polski* [w:] *Wizja 2050. Innowacje społeczne*, s. 14.
http://www.pwc.pl/pl/doradztwo-csr/wizja_2050/assets/broszura_wizja_2050_pl_innowacje_spoleczne_podsumowanie.pdf (dostęp: 19.04.2016 r.)
17. *Perspektywy rozwoju innowacji społecznych na Mazowszu- raport okresowy*, Warszawa/ Olsztyn 9 października 2015, s. 26, 31
18. <https://www.ivona.com/pl> (dostęp: 19.04.2016 r.)
19. <https://www.inkantor.pl/>, <http://kupfranki.pl/> (dostęp : 18.04.2016 r.)

Innowacje społeczne w kontekście poprawy jakości życia

Streszczenie

Niniejszy artykuł skupia się na zagadnieniu innowacji społecznych w kontekście poprawy jakości życia. W opracowaniu przedstawiono czym są innowacje społeczne, jakie cechy wyróżniają innowacje społeczne, a także przybliżono zagadnienie jakości życia. W kolejnej części przedstawiono związek między innowacjami społecznymi a jakością życia oraz zaprezentowano przykłady innowacji społecznych przekładających się na poprawę jakości życia.

Celem rozważań jest teoretyczne przedstawienie innowacji społecznych w kontekście poprawy jakości życia.

Social innovations in the context of improving the quality of life

Abstract

This article focuses on the issue of social innovation in the context of improving the quality of life. The paper presents what social innovation is, what characteristics distinguish social innovation and also brought closer to the issue of quality of life.

The next part presents the relationship between social innovation and the quality of life and also examples of social innovation that improve the quality of life.

Remigiusz Kozubek¹

Triangulacyjna metodologia badania społecznie odpowiedzialnych innowacji

1. Wprowadzenie – społecznie odpowiedzialne innowacje

Społecznie odpowiedzialne innowacje stanowią, w dziedzinie nauk o zarządzaniu, interesujący problem badawczy ze względu na dużą interdyscyplinarność tego pojęcia, możliwości analizy i interpretacji z różnych punktów widzenia, a także ze względu na wpływ jaki ten element działalności organizacji wywiera zarówno na różne dziedziny nauki, a także na szeroko pojęty biznes, środowisko naturalne oraz społeczeństwo. Kategoria społecznie odpowiedzialnych innowacji stanowi *novum* w dziedzinie nauk o zarządzaniu i nie posiada kategorycznej i precyzyjnej definicji. Składa się jednak z elementów, które na polu tej nauki zostały już dosyć szeroko zbadane i opisane.

Na potrzeby planowanego projektu badawczego autor postanowił stworzyć definicję operacyjną, która mówi, że **społecznie odpowiedzialne innowacje, to wszystkie te innowacyjne rozwiązania stosowane przez organizacje, które mają na celu zrównoważenie czynników ekonomicznych, ekologicznych i społecznych i/lub w procesie ich wytwarzania te czynniki zostały wzięte pod uwagę.**

Warunkiem *sine qua non* jest określenie takich rozwiązań jako innowacyjnych. Na gruncie nauk ekonomicznych i społecznych innowacyjność jest definiowana na wiele różnych sposobów, przyjmując jednak za wyznacznik łaciński źródłosłów, stwierdzić należy, że innowacyjność to tworzenie czegoś nowego lub odnawianie, co znowu wskazuje na dwa podejścia: pierwsze – bardziej radykalne, według którego innowacja stanowi zupełnie nowe rozwiązanie i drugie – mniej radykalne – według którego innowacją można również nazwać pewnego rodzaju adaptację [1]. Klasyczne Shumpeterowskie ujęcie innowacji definiuje ją przez sześć wymiarów występowania. Są to:

- wprowadzenie nowego produktu, lub ulepszenie już istniejącego;
- wykorzystanie nowych produktów lub metod;
- wejście na nowe rynki;
- nowe metody kupna i sprzedaży;
- wykorzystanie nowych surowców i półproduktów oraz
- wprowadzenie nowych metod organizacji i produkcji [2].

¹ Remigiusz.Kozubek@polsl.pl, Katedra Stosowanych Nauk Społecznych, Wydział Organizacji i Zarządzania, Politechnika Śląska.

Endogenną definicję innowacyjności zakwestionował Drucker, który stwierdził, że źródła innowacji można poszukiwać zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz organizacji [3], co z kolei daje możliwość stosowania w proponowanym projekcie badawczym aplikacyjnej definicji, która po raz pierwszy pojawiła się w podręczniku Oslo, a która stwierdza, że innowacja to implementacja nowej lub znacząco zmienionej usługi, produktu, procesu lub metody, ale również znacząca zmiana organizacji pracy, miejsca pracy lub relacji z interesariuszami [4].

Rozumiane w ten sposób innowacyjne produkty i usługi aby stanowić element kategorii społecznie odpowiedzialnych innowacji, muszą spełniać jeszcze warunki społecznej odpowiedzialności. W założeniu projektowanych badań, wyznaczniki społecznej odpowiedzialności innowacji będą korespondować z elementami społecznej odpowiedzialności przedsiębiorstw (CSR), czyli takiego zestawu narzędzi wykorzystywanych przez organizację, dzięki któremu jest ona w stanie równoważyć ekonomiczne, społeczne i środowiskowe elementy swojej działalności, a które analizowane są z różnych perspektyw: moralnej, etycznej, ekonomicznej czy też relacyjnej [5]. Uzasadnić należy to tym, że społecznie odpowiedzialne innowacje powinny stanowić znaczący element CSR organizacji. Odpowiedzialność społeczna opierać powinna się na trzech filarach:

- minimalizacji ryzyka i maksymalizacji szans w długim okresie,
- prowadzeniu działalności organizacji w taki sposób aby maksymalizować jej pozytywny wkład do społeczeństwa, a ograniczać jej negatywne skutki oraz
- specyficznym sposobie w jaki firma traktuje swoich interesariuszy [6].

Ponadto kluczowym elementem wytwarzania społecznie odpowiedzialnych innowacji jest wprowadzenie do organizacji takich zmian, które spowodują wzrost wzajemnego zaufania oraz zmianę paradygmatu zarządzania ryzykiem w organizacji, co z kolei może być zrealizowane dzięki oparciu strategii działania organizacji na elementach teorii kapitału społecznego, która pozwala na zwiększone generowanie wartości dla interesariuszy. Społecznie odpowiedzialne innowacje powinny być ukierunkowane zarówno na zysk (podstawowe założenie działalności ekonomicznej organizacji) oraz na cel [7]. Element ten koresponduje z propozycją przejścia od modelu Carroll'a *After profit obligation*, do modelu Kang'a i Wood'a *Before profit obligation* [8,9]. Istotny problem poznawczy stanowi również analiza społecznie odpowiedzialnych innowacji za pomocą dwukierunkowego modelu spirali innowacji i CSR [10], który zakłada dwa rodzaje możliwych do zrealizowania zależności pomiędzy społeczną odpowiedzialnością przedsiębiorstw, a innowacyjnością określaną jako *CSR-driven innovation* oraz *innovation-driven CSR*.

2. Cel projektu badawczego

Z analizy najnowszej literatury naukowej, fachowej oraz trendów możliwych do zaobserwowania w środowisku biznesowym wynika iż, coraz silniejszy nacisk w nowoczesnych organizacjach kładzie się, z jednej strony na szeroko pojętą innowacyjność organizacji, podejmowanych przez nią działań oraz jej produktów i usług, z drugiej natomiast na coraz silniejsze zaangażowanie przedsiębiorstw w działania związane z ich społeczną odpowiedzialnością.

W nawiązaniu do powyższego stwierdzenia istotny poznawczo problem stanowi wskazanie możliwości integracji kryteriów innowacyjności i społecznej odpowiedzialności w produktach i usługach generowanych przez organizację. Połączenie idei innowacyjności i społecznej odpowiedzialności przedsiębiorstw tworzy kategorię pojęciową społecznie odpowiedzialnych innowacji, które stanowią główny obszar zainteresowań badawczych przygotowywanego projektu. Projektowane badania mają na celu wskazanie tego:

(1) W jaki sposób społecznie odpowiedzialne innowacje funkcjonują w strukturach przedsiębiorstwa X, oraz

(2) W jaki sposób społecznie odpowiedzialne innowacje realizowane przez przedsiębiorstwo X są postrzegane przez interesariuszy tego przedsiębiorstwa.

Powyższe zagadnienia stanowią dwa główne pytania badawcze, na które mają odpowiedzieć realizowane badania diagnostyczno-eksploracyjne. Pytanie, które pojawia się niejako obok głównego wątku proponowanych badań, ale stanowi również ważny element projektu dotyczy tego, w jaki sposób badać nowe zjawiska pojawiające się na granicy nauk o zarządzaniu, ekonomii, ekologii i nauk społecznych. Autor postuluje, że zaproponowana poniżej triangulacyjna metodyka prowadzenia badań stanowi odpowiednie rozwiązanie.

3. Koncepcja i plan badań

Proponowane badania, charakteryzuje nowatorskie podejście zarówno do problemu, jak i sposobu ich realizacji. Po pierwsze taki element działalności organizacji jak społecznie odpowiedzialne innowacje (rozumiane holistycznie, jako odrębna i specyficzna kategoria pojęciowa) stanowi bardzo słabo rozpoznany składnik innowacji generowanych i realizowanych przez przedsiębiorstwa, istnieje bardzo mała wiedza na temat implementacji i funkcjonowania tej kategorii innowacji oraz mała wiedza dotycząca tego, w jaki sposób społecznie odpowiedzialne innowacje postrzegane są przez interesariuszy organizacji. Po drugie zaproponowana metodyka prowadzenia badań stanowi nowatorską i autorską próbę wykorzystania metod triangulacyjnych w naukach o zarządzaniu. Autor jest przekonany, że realizacja zaproponowanego projektu badawczego pozwoli zgłębić i usystematyzować wiedzę dotyczącą tego zagadnienia, a metody i wyniki prowadzonych badań

będą mogły stanowić punkt odniesienia do dalszej pracy naukowej. Z tego też względu, w dalszej części tej pracy wskazana zostanie konstrukcja proponowanych badań wykorzystujących triangulację metod, technik oraz analizy danych.

W nawiązaniu do pierwszego pytania badawczego analizowane będzie funkcjonowanie społecznie odpowiedzialnych innowacji w zakresie:

- strategii przedsiębiorstwa,
- jego misji i wizji,
- kultury organizacyjnej,
- charakteru tych innowacji,
- zaangażowania przedsiębiorstwa w ich projektowanie i realizację,
- miejsca w strukturze organizacyjnej komórek odpowiedzialnych za ich realizację oraz
- ich znaczenia dla podstawowej działalności przedsiębiorstwa.

W odniesieniu do drugiego pytania badawczego analizowany będzie:

- wpływ innowacji społecznie odpowiedzialnych na interesariuszy przedsiębiorstwa,
- ich rola w tworzeniu i upowszechnianiu tych innowacji,
- ich postawy wobec proponowanych rozwiązań oraz
- ich wiedza na temat samego zagadnienia jak i na temat społecznie odpowiedzialnych innowacji projektowanych i wdrażanych przez przedsiębiorstwo X.

Badania zaplanowane w ramach realizowanego projektu będą prowadzone jako studium przypadku (*case study*) przedsiębiorstwa X. Szczegółowy plan implementacji *case study* przedstawiony został na poniższym diagramie.



Diagram 1. Szczegółowy plan implementacji studium przypadku [opracowanie własne].

Realizacja badań terenowych podzielona została na dwa etapy zgodne z postawionymi wcześniej dwoma pytaniami badawczymi. Pierwszy etap badań prowadzony będzie wewnątrz organizacji i dotyczyć będzie funkcjonowania społecznie odpowiedzialnych innowacji w strukturach przedsiębiorstwa X. Etap drugi dotyczyć będzie postrzegania tego problemu przez interesariuszy przedsiębiorstwa. Poniższy diagram przedstawia metody i techniki badawcze zaplanowane do użycia na każdym z etapów badawczych.

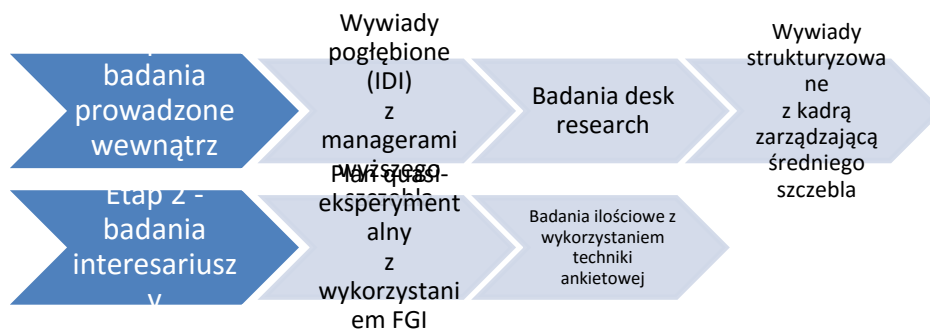


Diagram 2. Plan realizacji badań terenowych z wyszczególnionymi metodami i technikami badawczymi poddanymi triangulacji [opracowanie własne].

Dla realizacji postawionych celów badawczych wybrana została metodyka studium przypadku ze względu na pozytywną korelację własności tego rodzaju badań do charakteru proponowanej tematyki badawczej. Po pierwsze problemem podejmowanym w tym projekcie badawczym są społecznie odpowiedzialne innowacje, które stanowią swego rodzaju *novum* zarówno w naukach o zarządzaniu, jak i w świecie biznesu. Podjęcie tej tematyki generuje potrzebę odnalezienia takiego obiektu badań, który będzie spełniał podstawowy warunek realizacji badań, którym jest występowanie w badanym obiekcie takich produktów i usług, które charakteryzują się innowacyjnością oraz ukierunkowaniem na społeczną odpowiedzialność. Ze względu na wysoką specjalizację tej charakterystyki realizacja badań za pomocą metodyki studium przypadku pozwala na odniesienie się do takiego obiektu badań, który będzie spełniał powyższe kryteria dzięki zastosowaniu celowego doboru obiektu badawczego. Po drugie podkreślić należy, że *case study* stanowią optymalne rozwiązanie na wczesnym etapie rozpoznania problemu naukowego [11]. Realizacja takich badań pozwala ponadto na uwzględnienie otoczenia badanego obiektu, co również stanowi istotny cel projektowanych badań. R. Yin w swoim podręczniku wskazuje na trzy istotne warunki, w których wskazane jest zastosowanie tej właśnie metody. Są to:

- wczesny etap rozwoju obszaru badawczego,
- rozpoznanie zjawiska w warunkach rzeczywistych oraz
- nieprecyzyjne rozgraniczenie między samym zjawiskiem, a okolicznościami, w którym występuje [12].

Można stwierdzić, że wszystkie te przesłanki zostaną spełnione w proponowanym projekcie badawczym.

4. Metody, techniki i narzędzia poddane triangulacji

Do realizacji proponowanych badań wykorzystane zostanie podejście metodyczne mnogie niejednorodne [13]. Mówiąc precyzyjniej zastosowana zostanie triangulacja – zarówno w wymiarze teoretycznym jak i metodologicznym. Takie zaprojektowanie procesu badawczego implikuje konieczność zastosowania triangulacji również w odniesieniu do źródeł danych jak i ich analizy, są to jednak elementy wtórne i wynikające z zastosowania wcześniejszych dwóch rodzajów triangulacji¹.

Triangulacja w wymiarze teoretycznym polegająca na zastosowaniu wielu perspektyw i podejść teoretycznych do danego zjawiska ma zapewnić możliwość głębszej, bardziej szczegółowej i wszechstronnejszej analizy

¹ Typologia rodzajów triangulacji wg. N. Denzina [14].

badanego obszaru [15]. Proponowane badania interpretowane będą z następujących perspektyw teoretycznych:

- klasycznych teorii innowacji – ze względu na innowacyjny charakter badanych obszarów,
- koncepcji społecznej odpowiedzialności przedsiębiorstw jako elementu doktryny zrównoważonego rozwoju - ze względu na wspomniane powyżej trzy wymiary (ekonomiczny, środowiskowy i społeczny), które muszą być brane pod uwagę, gdy mowa jest o społecznej odpowiedzialności innowacyjnych produktów i usług, a która opiera się na koncepcji zrównoważonego rozwoju,
- teorii interesariuszy - ze względu na znaczącą rolę interesariuszy przedsiębiorstwa (zarówno wewnętrznych jak i zewnętrznych) która została rozpoznana w rozważaniach naukowych dotyczących zagadnienia społecznej odpowiedzialności biznesu,
- teorii kapitału społecznego - ze względu na związek pomiędzy znaczeniem interesariuszy przedsiębiorstwa w tym projekcie badawczym oraz głównym składnikiem teorii kapitału społecznego, jakim jest zaufanie i jego roli w zarządzaniu interesariuszami w organizacji,
- teorii ugruntowanej – ze względu na wybór do przeprowadzenia części badań metodologii teorii ugruntowanej, w odniesieniu do planowanych do przeprowadzenia zogniskowanych wywiadów grupowych.

Tak szerokie ujęcie teoretyczne pozwoli na możliwie jak najprecyzyjniejsze wskazanie wszystkich funkcji i cech społecznie odpowiedzialnych innowacji realizowanych przez przedsiębiorstwo oraz ich oddziaływania na otoczenie przedsiębiorstwa, a także tego jaki wpływ na te innowacje wywiera owo otoczenie.

Aby zniwelować zarzut niemożliwości analizy zjawisk przy użyciu odmiennych od siebie podejść teoretycznych do analizy holistycznej wykorzystany zostanie funkcjonalny paradygmat interpretatywny [16]. Dlatego też pytania badawcze zostały zaprojektowane w charakterze funkcjonalnym, a cały proces analizy i interpretacji wyników również zostanie przeprowadzony zgodnie z paradygmatem funkcjonalnym. Pod uwagę wzięte zostaną główne założenia paradygmatu funkcjonalnego oraz naczelną pytania paradygmatu oscylujące wokół zagadnień funkcjonalnych związków pomiędzy częściami systemu, tego jak te komponenty przyczyniają się do utrzymania równowagi (*equilibrium*) oraz wzajemnych oddziaływań części systemu na siebie. Wyniki badań będą wyjaśniane i rozumiane poprzez funkcjonalne interpretowanie zaistniałego zjawiska oraz procesów społecznych determinujących ich rolę w systemie [17,18].

Triangulacja w wymiarze metodologicznym opierać się będzie o wykorzystanie różnorodnych jakościowych i ilościowych metod zbierania i analizy danych. Celem takiego zabiegu metodologicznego jest umożliwienie wzajemnej wieloczynnikowej weryfikacji procedury badawczej, umożliwienie szerszego i bardziej obiektywnego spojrzenia na badany obiekt oraz umożliwienie dostrzeżenia takich elementów, które podczas zastosowania rygorystycznej jednorodnej procedury metodologicznej mogłyby zostać pominięte [19,20,21].

W zakres metod jakościowych wykorzystywanych przy realizacji planu badawczego wchodzić będą:

- Wywiady pogłębione (IDI) [22] z managerami wyższego szczebla, traktowane jako wywiady o charakterze eksploracyjnym, przeprowadzane według przygotowanego wcześniej planu zawierającego pytania badawcze o dużym poziomie ogólności, niezbędne dla realizacji badań, mające jednak przeważającą ilość cech wywiadu swobodnego ukierunkowane na poznanie charakterystyki badanego obiektu pod względem cech interesujących w kontekście tematyki badań. Wywiady zostaną przeprowadzone z managerami wyższego szczebla, którzy będą określani jako grupa ekspercka posiadająca największą wiedzę na temat działalności badanej organizacji. Do realizacji badań wykorzystanie zostanie cyfrowy rejestrator dźwięku (dyktafon).
- Badania *desk reseach* (analiza dokumentów zastanych) [23], podczas których przeanalizowane zostaną wszelkie dostępne dokumenty wytworzone przez badaną organizację regulujące jej pracę w zakresie badanej tematyki oraz dokumenty nie wytworzone przez ową organizację ale ściśle powiązane z nią oraz jej działalnością innowacyjną. Badania te będą miały charakter uzupełniający do zrealizowanych wcześniej wywiadów pogłębionych.
- Plan quasi-eksperymentalny z wykorzystaniem zogniskowanych wywiadów grupowych (FGI) [24] – realizowany podczas drugiego etapu badań (badań interesariuszy przedsiębiorstwa)¹. Plan quasi-eksperymentalny przeprowadzony zostanie za pomocą czterech zogniskowanych wywiadów grupowych. Dwa z nich przeprowadzone zostaną z przedstawicielami interesariuszy zewnętrznych organizacji, dwa natomiast z przedstawicielami

¹ Plan quasi-eksperymentalny wzorowany jest częściowo na tym, zaproponowanym w projekcie „Z matrycą do innowacyjnej przedsiębiorczości” [28,29].

interesariuszy wewnętrznych¹. W każdej z tych grup jeden z fokusów uzupełniony zostanie o zmienną niezależną w postaci narzędzia edukacyjnego, w którym zawarte będą informacje dotyczące tego,

- co to są społecznie odpowiedzialne innowacje,
- jaka jest ich funkcja,
- w jaki sposób oddziałują one na interesariuszy przedsiębiorstwa,
- jakie społecznie odpowiedzialne innowacje istnieją w przedsiębiorstwie X oraz
- jak one funkcjonują.

Fokusy zrealizowane zostaną na podstawie przygotowanego wcześniej scenariusza i zarejestrowane za pomocą dyktafonu i/lub kamery wideo.

Focus No.	Skład grupy fokusowej	Zmienna niezależna
Focus 1	Interesariusze wewnętrzni	Nie
Focus 2	Interesariusze wewnętrzni	Tak
Focus 3	Interesariusze zewnętrzni	Nie
Focus 4	Interesariusze zewnętrzni	Tak

Tabela 1. Wywiady grupowe w planie quasi-eksperymentalnym [opracowanie własne]

Za pomocą tych badań autor chce dowiedzieć się jakie są postawy interesariuszy wobec społecznie odpowiedzialnych innowacji, wiedza o nich oraz czy dostarczenie informacji na temat społecznie odpowiedzialnych informacji za pomocą narzędzia edukacyjnego wpłynie na zmianę postaw wobec społecznie odpowiedzialnych innowacji.

W zakres metod ilościowych wykorzystywanych przy realizacji planu badawczego wchodzić będą:

- Wywiady strukturyzowane [24] z kadrą zarządzającą średniego szczebla (celowy dobór próby), mające na celu zgromadzenie

¹ W procesie operacjonalizacji na potrzeby badania interesariuszami wewnętrznymi zostali określani pracownicy niższego szczebla organizacji, natomiast interesariuszami zewnętrznymi głównie odbiorcy jego produktów i usług.

informacji na temat społecznie odpowiedzialnych innowacji i ich funkcjonowania w organizacji ze źródeł o nieco niższym szczeblu eksperckości, co pozwoli również na analizę dystrybucji wiedzy i władzy w organizacji oraz uzupełnienie informacji o tym gdzie owe innowacje są generowane. Do realizacji badania wykorzystane zostaną ustrukturyzowane scenariusze wywiadu.

- Badania ilościowe z wykorzystaniem techniki ankietowej [25], realizowane za pomocą kwestionariusza ankiety, który zostanie dostosowany w oparciu o analizę przeprowadzonych wcześniej badań fokusowych. Kwestionariusz ankiety zostanie rozdystrybuowany wśród interesariuszy wewnętrznych i zewnętrznych organizacji przy pomocy losowo-celowego doboru próby.

Zebrany materiał badawczy poddany zostanie wstępnej obróbce (kodowaniu) za pomocą narzędzi komputerowych wspomagających proces analizy i interpretacji materiału badawczego. Odpowiednio dla danych jakościowych będzie to program Atlas.ti, natomiast dla danych ilościowych program IBM SPSS.

Do kodowania, analizy i interpretacji danych jakościowych wykorzystane zostaną tradycyjne metody analizy danych jakościowych [26] oraz metodologia teorii ugruntowanej [21,27].

5. Podsumowanie

Konkludując, społecznie odpowiedzialne innowacje stanowią niezwykle interesujący element działalności nowoczesnych organizacji i istotny poznawczo zakres prowadzenia badań w naukach o zarządzaniu. Autor wierzy, iż wybór metodologii triangulacyjnej oraz zaproponowany dobór metod i technik poddany takiej triangulacji stanowi odpowiednie rozwiązanie do prowadzenia właśnie takich badań i pozwoli na uzyskanie precyzyjnych, pełnych i wyczerpujących odpowiedzi na postawione pytania badawcze.

Literatura

1. Weryński P., Dolińska-Weryńska D., Tokar J.: *Zarządzanie innowacjami w sektorze MŚP*, Difin S.A., Warszawa 2014.
2. Schumpeter J. A., *Teoria rozwoju gospodarczego*, PWN, Warszawa 1960.
3. Drucker P.F., *Innovation and Entrepreneurship*, Butterworth-Heinemann, Oxford 2007.
4. OECD: *Oslo Manual. Guidelines for Collecting and Interpreting Innovation Data*. Third Edition, OECD Eurostat, Paris 2005.
5. Bartkowiak G., *Spoleczna odpowiedzialność biznesu w aspekcie teoretycznym i empirycznym*, Difin S. A., Warszawa 2011.

6. Makuch Ł., *Na drodze do równowagi*, [w:] Brief: Zrównoważony rozwój, wyzwanie i szansa dla biznesu, promotion suplement: „Harvard Business Review Polska”, 2010.
7. Breen B., Hollender J., *The Responsibility Revolution. How the next generation of business will win*, JosseyBass, San Francisco, 2010.
8. Carroll A.B.: *The Pyramid of Corporate Social Responsibility: Toward the Moral Management of Organizational Stakeholders*, Business Horizons, July-August 1991.
9. Rybak M.: *Etyka menedżera – społeczna odpowiedzialność przedsiębiorstwa*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2004.
10. MacGregor S.P., Fonrodona J.: *Toward a sustainable innovation model for small enterprises*, [w:] Louche C., Idowu S., Filho W. (red.): *Innovative CSR. From risk management to value creation*. Greenleaf Publishing, Sheffield 2010.
11. Czakon W., *Zastosowanie studiów przypadku w badaniach nauk o zarządzaniu*, [w:] Czakon W. (red.), *Podstawy metodologii badań w naukach o zarządzaniu*, Wolters Kluwer, Warszawa 2015.
12. Yin R., *Case Study Research: Design and Methods*, Sage Publications, Thousand Oaks, 1984.
13. Stańczyk S., *Triangulacja – łączenie metod badawczych i uzdatnianie badań*, [w:] Czakon W. (red.), *Podstawy metodologii badań w naukach o zarządzaniu*, Wolters Kluwer, Warszawa 2015.
14. Denzin N., *Sociological Methods: A Sourcebook*, 2nd, McGraw-Hill, New York 1978.
15. Chomczyński P., *Triangulacja*, [w:] Konecki K., Chomczyński P., *Słownik socjologii jakościowej*, Difin S.A., Warszawa 2012.
16. Chomczyński P., *Paradygmat interpretacyjny*, [w:] Konecki K., Chomczyński P., *Słownik socjologii jakościowej*, Difin S.A., Warszawa 2012.
17. Bokszański Z., *Encyklopedia Socjologii*, A-J Tom I, Oficyna Naukowa, Warszawa 1998.
18. Turner J. H., *Struktura teorii socjologicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005.
19. Denzin N., *The Research Act of Sociology*. Butterworth, London 1970.
20. Silverman D., *Interpretacja danych jakościowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
21. Konecki K., *Studia z metodologii badań jakościowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
22. Oppenheim A., *Kwestionariusze, wywiady, pomiary postaw*, Zysk i S-ka, Warszawa 2004.
23. Łuczewski M., Bednarz-Łuczewska P., *Analiza dokumentów zastanych*, [w:] Jemielniak D. (red.), *Badania jakościowe. Metody i narzędzia. Tom 2*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012.
24. Frankfort-Nachmias C., Nachmias D., *Metody badawcze w naukach społecznych*, Zysk i S-ka, Poznań 1996.
25. Babbie E., *Badania społeczne w praktyce*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2004.

26. Czernek K., *Wprowadzenie do badań jakościowych w naukach o zarządzaniu*, [w:] Czakon W. (red.), *Podstawy metodologii badań w naukach o zarządzaniu*, Wolters Kluwer, Warszawa 2015.
27. Hensel P., Glinka B., *Teoria ugruntowana*, [w:] Jemielniak D. (red.), *Badania jakościowe. Podejścia i teorie. Tom 1*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012.
28. Weryński P., *Research methodology of innovative behaviour*, Difin S.A., Warszawa 2015.
29. Weryński P. (red.), *Matryca Potrzeb Marketingowych w sektorze MMŚP. Testowanie i upowszechnianie narzędzia*, Difin S.A., Warszawa 2013.

Triangulacyjna metodologia badania społecznie odpowiedzialnych innowacji

Streszczenie

W artykule przedstawiona została propozycja triangulacji metod i technik badawczych, która może zostać wykorzystana do przeprowadzenia, w formie studium przypadku, badań nad społecznie odpowiedzialnymi innowacjami. Praca stanowi uzasadnienie doboru triangulowanych metod i technik, jak i uzasadnienie wyboru samej triangulacji dla badań tego typu zjawisk występujących w naukach o zarządzaniu. W pracy, po krótko przedstawione zostało, czym są i jak są definiowane innowacje społecznie odpowiedzialne, na jakie pytania badawcze można uzyskać odpowiedzi stosując proponowany zestaw metod i technik badawczych oraz jaka jest koncepcja i plan badań. W dalszej części artykułu opisane zostały metody, techniki i narzędzia, które zostaną poddane triangulacji.

Triangulation methodology for the research on the socially responsible innovation

Abstract

The article presents the proposal of triangulation of methods and techniques that can be used to carry out, in the form of case study, research on socially responsible innovation. The work justifies selection of methods and techniques undergo the triangulation, as well as the justification for selection of the triangulation itself for studies of this type of phenomena occurring in management science. The work presented briefly what socially responsible innovation are and how they are defined, for which research questions there can be given answers by using the proposed set of methods and research techniques, and what is the research concept and research plan. The last part of this article describes the methods, techniques and tools that will be triangulated.

Ewa Matuszewska¹

Analiza zdarzeń ze skutkiem śmiertelnym w kopalniach węgla kamiennego

1. Wprowadzenie

Wykonywanie pracy zawodowej zawsze wiąże się z ryzykiem. Zatrudnienie w górnictwie ze względu na dużą liczbę występujących zagrożeń zawodowych włączając trudne warunki pracy charakteryzuje się wysokim poziomem tegoż ryzyka [1]. Powyższe czynniki są jednymi spośród przyczyn występowania niekorzystnych zdarzeń jakimi są zdarzenia ze skutkiem śmiertelnym. Wskutek tych zjawisk rocznie życie traci na kopalniach około 30 zatrudnionych. Nowoczesny przemysł jakim powinien się stać przemysł górniczy to nie tylko osiąganie zysków ekonomicznych, wysoki stopień mechanizacji ułatwiający pracę pod ziemią, ale także duża dbałość o bezpieczeństwo pracy [2]. Górnictwo ze względu na dużą liczbę zatrudnionych, procesy restrukturyzacyjne oraz kryzys dotykający branżę stało się w pewien sposób tematyką często poruszaną w mediach. Wszelkiego rodzaju niekorzystne zdarzenia jakimi są z pewnością zgonu naturalne oraz śmiertelne wypadki przy pracy wpływają negatywnie na opinie społeczeństwa o kopalniach węgla kamiennego. Niestety analizy wypadkowości również wskazują na to iż budownictwo oraz górnictwo to branże w których liczba poszkodowanych w wypadkach na tysiąc zatrudnionych jest najwyższa [3]. Przyczyny wypadków przy pracy są szczegółowo analizowane przez liczne instytucje naukowo-badawcze związane z branżą i pozwoliły w ostatnich latach na uzyskanie znaczącego spadku liczby wypadków przy pracy, ale jest to również związane z malejącą liczbą osób zatrudnionych w górnictwie. Analizując wartości wskaźników częstości występowania dla śmiertelnych wypadków przy pracy w górnictwie w latach 2006-2014 tendencja jest wyraźnie malejąca natomiast dla zgonów naturalnych zauważyć można minimalny trend wzrostowy [4]. Zatem należy szczególną uwagę zwrócić na ten rodzaj zdarzeń, gdyż możliwą jest sytuacja kiedy liczba zgonów naturalnych przewyższy liczbę śmiertelnych wypadków przy pracy. Wszystkie powyższe składowe powodują, że tematyka ta jest niezwykle istotna i w dalszym ciągu wymaga dużego nakładu pracy, aby dążyć do wykluczenia zdarzeń skutkujących śmiercią pracowników na terenie zakładów górniczych.

¹ ewa.m.matuszewska@polsl.pl, Katedra Zarządzania i Inżynierii Bezpieczeństwa, Wydział Górnictwa i Geologii, Politechnika Śląska w Gliwicach, www.polsl.pl

2. Cel pracy

Biorąc pod uwagę wieloaspektowość negatywnych konsekwencji śmierci pracownika podczas wykonywania pracy zawodowej jako cel pracy przyjęto podjęcie próby wyznaczenia grupy pracowników najbardziej narażonych na występowanie zdarzeń ze skutkiem śmiertelnym a następnie objęcie ich szczególną właściwą dla nich profilaktyką dodatkową. Analiza danych statystycznych pozwoli na wskazanie grupy docelowej a następnie przedstawiony zostanie konkretny zestaw działań redukujących liczbę niekorzystnych zdarzeń. Praca ta ma celu również ograniczenie niekorzystnego wpływu czynników środowiska pracy na stan zdrowia zatrudnionych w kopalniach węgla kamiennego.

3. Zdefiniowanie zdarzeń ze skutkiem śmiertelnym

Istotnym jest uściślenie co uznano za zdarzenie ze skutkiem śmiertelnym mające miejsce na terenie zakładu górniczego. Jest to zbiór zdarzeń, na które składają się:

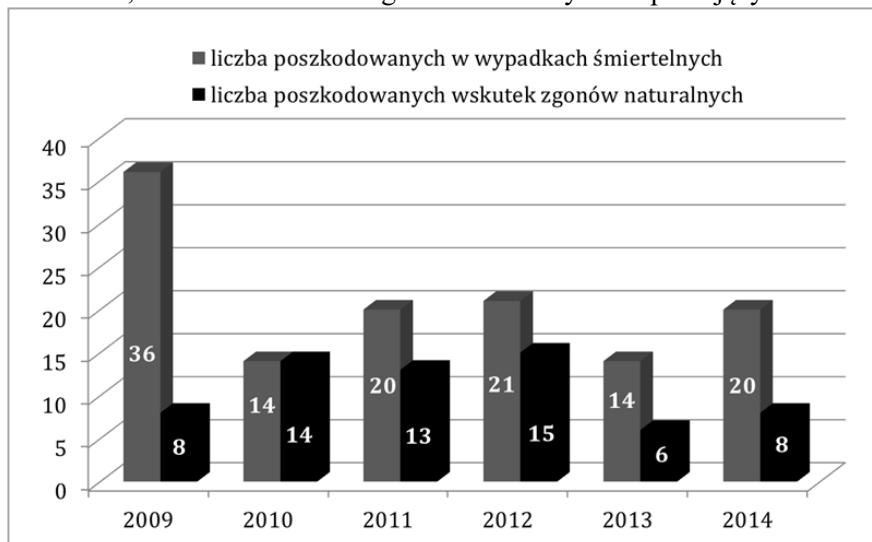
- śmiertelne wypadki przy pracy,
- zgon naturalny.

Precyzyjne zdefiniowanie obu powyższych składowych jest trudne ze względu na liczne definicje pojawiające się w literaturze. Jako, że wypadek przy pracy niesie za sobą również konsekwencje prawne jego definicja została uściślona w Ustawie o ubezpieczeniu społecznym z tytułu wypadków przy pracy i chorób zawodowych i brzmi następująco: „za wypadek przy pracy uważa się nagle zdarzenie wywołane przyczyną zewnętrzną powodujące uraz lub śmierć, które nastąpiło w związku z pracą”[5], ustawa określa również przez co rozumiemy śmiertelny wypadek przy pracy „wypadek, w wyniku którego nastąpiła śmierć w okresie nieprzekraczającym 6 miesięcy od dnia wypadku”[5]. Definicja ta powoduje wiele kontrowersji, gdyż mamy wskazany okres czasu a zdarza się, że na skutek wypadku osoba umiera po więcej niż 6 miesiącach i wtedy sprawa znajduje finał w sądzie. Jeżeli dochodzi do zgonu pracownika i na miejscu takiego zdarzenia nie stwierdza się występowania wspomnianej w definicji wypadku przy pracy przyczyny zewnętrznej to zostaje zaliczone jako zgon naturalny. Zgon naturalny został również zdefiniowany jako: „trwale, czyli nieodwracalne, ustanie czynności niezbędnych do życia w konsekwencji czego następuje ustanie czynności całego organizmu bez udziału czynników zewnętrznych” [6]. Właśnie brak czynników zewnętrznych bywa sprawą sporną z dwóch względów, pierwszym są osoby najbliższe poszkodowanemu, które domagają się odszkodowania jak w przypadku wypadku przy pracy a nie zostaje ono wypłacone [7], drugim jest udowodnienie, że wyłączną przyczyną zdarzenia był czynnik tkwiący wyłącznie wewnątrz organizmu poszkodowanego bez udziału czynników zewnętrznych. Bywają również sytuacje gdzie obie przyczyny występują jednocześnie wtedy zgodnie z orzecznictwem sądowym

zdarzenie uznawane jest jako wypadek przy pracy. W górnictwie dochodzi również do śmiertelnych zbiorowych wypadków przy pracy, czyli takich w których na skutek tego samego zdarzenia poszkodowane zostają co najmniej 2 osoby [5].

4. Przegląd danych statystycznych

Szczegółowe dane dotyczące liczby zdarzeń ze skutkiem śmiertelnym zostały przedstawione na wykresie 1. Podstawowe informacje jakie uzyskujemy wskazują, że liczba poszkodowanych wskutek śmiertelnych wypadków przy pracy w przewadze jest większa niż dla zgonów naturalnych. Wyjątek stanowi rok 2010 gdzie liczby poszkodowanych zrównują się. Średnio wskutek śmiertelnych wypadków przy pracy w analizowanym okresie ucierpiało 21 pracowników, natomiast wskutek zgonów naturalnych 11 pracujących.



Wykres 1. Zestawienie zgonów naturalnych i wypadkowych w latach 2009-2014 w górnictwie węgla kamiennego [opracowanie własne na podstawie [6]]

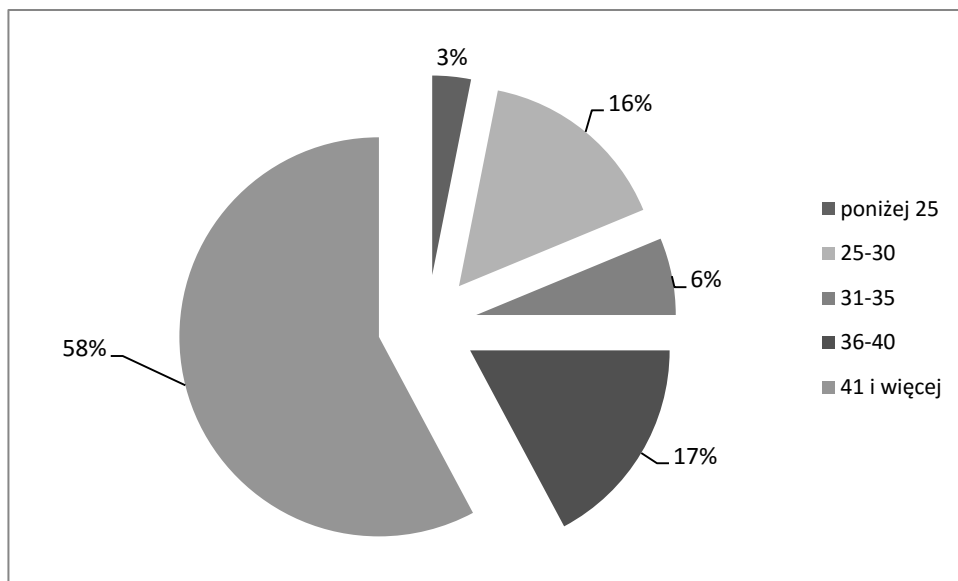
5. Analiza wieku poszkodowanych

Wyeliminowanie zagrożeń w górnictwie jest nierealne zatem należy ograniczyć skutki ich aktywacji w tym celu należy zastosować działania redukujące. Prawidłowe dopasowanie działań profilaktycznych jest możliwe tylko wtedy jeżeli wiemy do jakiej grupy pracowników mają one być skierowane. Jednym z kryteriów na podstawie, którego można wskazać najbardziej narażoną grupę pracowników jest ich wiek. Zatem wytypowano dane statystyczne za okres pięcioletni udostępnione przez Wyższy Urząd Górniczy w Katowicach dotyczące wieku poszkodowanych wskutek zdarzeń ze skutkiem

śmiertelnym i podzielono je na pięć kategorii. Wyniki zestawiono poniżej z podziałem na poszczególne rodzaje zdarzeń.

5.1. Śmiertelne wypadki przy pracy

Analiza wieku poszkodowanych wskazuje, że najliczniejszą grupę poszkodowanych stanowią pracownicy w wieku 41 lat i więcej – jest to aż 58% wszystkich poszkodowanych, przyczyn takiego stanu rzeczy może być wiele począwszy od często wymienianej rutyny, aż do słabszej kondycji psychofizycznej spowodowanej różnymi schorzeniami, które zdecydowanie rzadziej dotyczą ludzi młodych. Uwagę zwraca również grupa poszkodowanych w wieku 25-30 lat, tutaj przyczyną może być nadmierna skłonność do ryzyka i chęć udowodnienia przed samym sobą oraz współpracownikami swoich umiejętności niestety niewłaściwie ugruntowanych, jak również motywacja finansowa. Najmniej poszkodowanych odnotowano w grupie wiekowej poniżej 25 lat co jest spowodowane najmniejszą liczą pracowników zaliczanych do tej grupy. Wyniki przedstawione zostały graficznie na Wykresie 2.

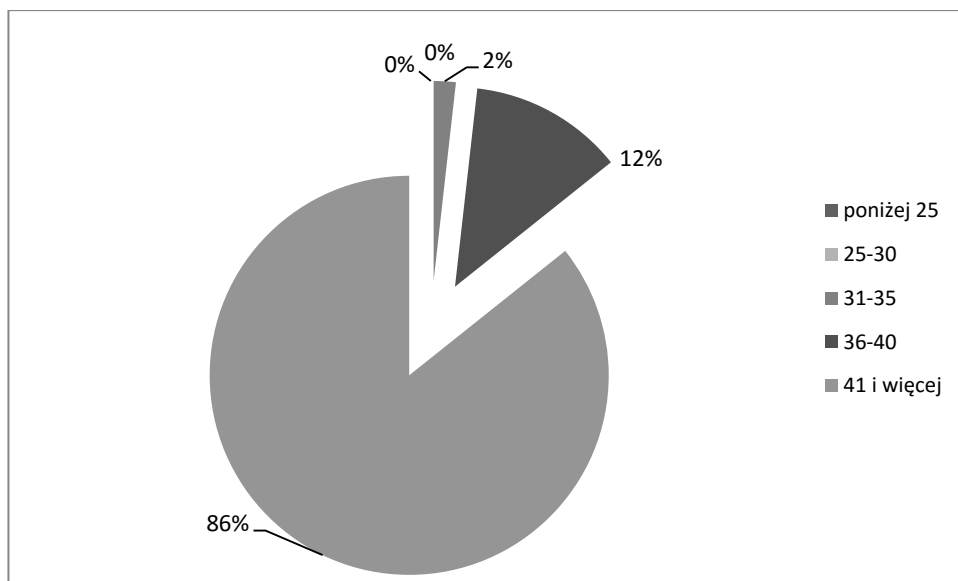


Wykres 2. Struktura wieku poszkodowanych wskutek śmiertelnych wypadków przy pracy [opracowanie własne na podstawie [8]]

5.2. Zgony naturalne

Wyniki uzyskane dla zgonów naturalnych przedstawione na Wykresie 3 również wskazały że najliczniejszą grupę poszkodowanych stanowią pracownicy

powyżej 40 roku życia. Istotny jest tutaj fakt że w analizowanym okresie nie odnotowano żadnego przypadku zgonu naturalnego osoby poniżej 30 roku życia. Analiza pozwala na wysunięcie wniosków, iż wraz z wiekiem rośnie ryzyko wystąpienia zgonów naturalnych. Główną przyczyną występowania zgonów naturalnych jest zawał mięśnia sercowego [9] w związku z powyższym im pracownik jest starszy tym stan jego zdrowia pogarsza się na skutek oddziaływania czynników takich jak niekorzystne środowisko pracy, niewłaściwy styl życia czy obciążenia genetyczne.



Wykres 3. Struktura wieku poszkodowanych wskutek zgonów naturalnych
[opracowanie własne na podstawie [8]]

6. Organizacja działań profilaktycznych

Wytypowana została grupa pracowników w wieku 41 lat i więcej zatem dodatkowe działania redukujące poziom ryzyka wystąpienia zdarzeń ze skutkiem śmiertelnym powinny być skierowane w szczególności do tych pracowników. Przykładowe działania mające na celu zmniejszenie liczby śmiertelnych wypadków przy pracy oraz zgonów naturalnych podzielone zostały na trzy grupy:

- techniczne,
- organizacyjne,
- prewencyjne.

Działania techniczne to przede wszystkim działania polegające między innymi na modernizacji parku maszynowego, która niesie ze sobą wiele korzyści

takich jak zwiększenie wydajności pracy, ograniczenie zagrożeń zawodowych (hałas słyszalny, nadmierny wysiłek fizyczny) oraz często pozwala nawet na eliminację pracownika ze strefy zagrożenia na przykład poprzez zdalne sterowanie urządzeniem. Do działań technicznych w kopalniach można zaliczyć również poprawę warunków klimatycznych wynikającą z zastosowania nowoczesnych instalacji poprawiających jakość powietrza oraz regulujących wartości temperatury i wilgotności powietrza.

Kolejną grupą są działania organizacyjne wśród, których zaproponować można zmianę organizacji pracy polegającą na odsunięciu pracowników powyżej 40 roku życia ze stref w których ryzyko zawodowe jest na najwyższym poziomie. Dodatkowo już pracownicy zatrudniani na kopalniach powinni zajmować stanowiska pracy rotacyjnie tak aby przez cały okres aktywności zawodowej w górnictwie nie przebywali w przodkach eksploatacyjnych. Narażenie na wpływ niekorzystnych czynników zostanie znacząco zmniejszone co przyczyni się nie tylko do zmniejszenia śmiertelności zawodowej ale również zmniejszy liczbę stwierdzanych chorób zawodowych.

6.1. Działania prewencyjne

Najliczniejszą grupę działań dodatkowych powinny stanowić działania prewencyjne czyli takie, które w porę wyeliminują tych pracowników obciążonych największym ryzykiem wystąpienia zdarzeń ze skutkiem śmiertelnym. Zaliczyć tutaj można:

- Profilaktyczną opiekę medyczną – jej zadaniem powinno być ciągle monitorowanie stanu zdrowia pracowników „szczególnego ryzyka” pod kątem występowania chorób takich jak nadciśnienie tętnicze czy miażdżyca zwiększających ryzyko wystąpienia zgonu spowodowanego niewydolnością krążeniowo-oddechową [9]. Lekarze medycyny pracy powinni być w stałym kontakcie z lekarzami sprawującymi dodatkową profilaktyczną opiekę zdrowotną i powinni również starać się wykryć kiedy u pacjenta stan zdrowia pomimo iż jest w normie dla ich wieku nie pozwala na wykonywanie pracy w strefach o zwiększonym poziomie ryzyka.
- Stworzenie zintegrowanego systemu informującego o stanie zdrowia – wyeliminowało by to kłopoty z komunikacją pomiędzy poszczególnymi lekarzami specjalistami i umożliwiło na wgląd do kartoteki pacjenta i weryfikację faktów dotyczących stanu zdrowia. Lekarze medycyny pracy podczas wykonywania badania w obecnej formule nie są w stanie uzyskać pełnego obrazu schorzeń pacjenta.
- Szkolenia z różnych dziedzin – zarówno takie, które uczą pracownika w jaki sposób radzić sobie ze stresem w miejscu pracy, jak również eliminujące jedną z przyczyn niekorzystnych zdarzeń w grupie doświadczonych pracowników czyli rutynę. Szkolenia

powinny uświadamiać pracowników, że działania wykonywane na początku ich aktywności zawodowej mogły być wtedy skuteczne natomiast zmieniające się dynamicznie warunki pracy spowodowały, że działania te stają się wyjątkowo niebezpieczne. Podczas szkoleń można wykorzystać również doświadczenie osób, które zakończyły już pracę w górnictwie i dopiero po kilku latach odczuwają negatywne skutki narażenia zawodowego.

- Zwiększenie roli osób dozoru – osoby dozoru w szczególności bezpośredni przełożeni pracowników zatrudnionych w strefach o zwiększonym poziomie ryzyka powinni bardziej wnikliwie obserwować pracowników i w razie zaobserwowania niepokojących sygnałów świadczących o pogorszeniu wydolności pracownika zgłosić konieczność objęcia takiej osoby dodatkową opieką medyczną.
- Modyfikacja metod oceny ryzyka zawodowego – działanie to ma na celu precyzyjne określenie poziomu ryzyka zawodowego. Stosowanie obecnie metody nie są spersonalizowane a dotyczą jedynie danego rejonu i stanowiska nie uwzględniając predyspozycji pracownika. Modyfikacja metody Pięciu Kroków dokonana w pracy [1] uwzględnia wpływ warunków klimatycznych oraz stanu zdrowia pracownika na wynik oceny ryzyka i koniecznym jest wdrożenie jej do stosowania. Ocena ryzyka zawodowego powinna również uwzględniać dotychczasowe zdarzenia, które miały miejsce w danym rejonie oraz analogicznie w całym górnictwie węgla kamiennego, gdyż są one skarbnicą wiedzy – modyfikacja ta jest przedmiotem badań naukowych autorki.
- Urlopy górnicze – możliwość skorzystania z tej formy pojawia się podczas restrukturyzacji zakładów górniczych. Występowanie konieczności redukcji zatrudnienia powoduje, że umożliwia się pracownikowi z odpowiednim stażem pracy odstąpienie od wykonywania pracy w zamian za świadczenie pieniężne wypłacane do czasu nabycia praw do emerytury górniczej.
- Emerytury górnicze – jest to skuteczne narzędzie mające na celu zapewnienie przejścia na emeryturę pracowników, którzy wykonywali pracę górniczą przez okres 25 lat. Wieloletnia praca w narażeniu powoduje znaczące pogorszenie stanu zdrowia, dlatego najlepszym rozwiązaniem jest całkowite odsunięcie pracownika od pracy, tak aby nie doszło do całkowitej utraty zdrowia.

7. Podsumowanie

Zgon pracownika na terenie kopalni zawsze niesie za sobą szereg negatywnych konsekwencji. Począwszy od strat ekonomicznych istotnych ze względu na główną przyczynę funkcjonowanie przedsiębiorstwa, poprzez straty wizerunkowe aż do strat społecznych. Te ostatnie są przyczyną wielu toczących się spraw sądowych. Podstawowym zadaniem stojącym przed kadrą zarządzającą w obszarze bezpieczeństwa i higieny pracy jest ograniczenie liczby występujących wypadków przy pracy i zgonów naturalnych.

Podsumowując wyniki przeprowadzonych analiz, liczbę występujących w górnictwie zdarzeń ze skutkiem śmiertelnym można zdecydowanie obniżyć. Osiągnięcie tego celu jest możliwe, ale niezbędnym jest wdrożenie działań profilaktycznych we wszystkich obszarach aktywności zawodowej górników – w szczególności tych należących do wytypowanej grupy docelowej.

Liczba śmiertelnych wypadków przy pracy maleje zatem można uznać, że stosowana od wielu lat profilaktyka jest skuteczna, natomiast koniecznym jest wdrożenie dodatkowych działań mających na celu ograniczenie rosnącej tendencji występowania zgonów naturalnych. Pracownicy w wieku powyżej 41 lat zarówno w przypadku śmiertelnych wypadków przy pracy jak i zgonów naturalnych stanowią najliczniejszą grupę poszkodowanych i to wśród nich należy szczególnie poszukiwać tych, u których ryzyko jest najwyższe. Większość spośród poszkodowanych w wytypowanej grupie to osoby w okresie przedemerytalnym ze względu na prawa do wcześniejszej emerytury górniczej. W przypadku zgonów naturalnych w analizowanym okresie nie odnotowano poszkodowanych w wieku poniżej 31 roku życia, natomiast wśród poszkodowanych wskutek wypadków przy pracy należy zwrócić uwagę również na grupę pracowników w wieku od 25 do 30 lat.

Wskazane w pracy dodatkowe działania profilaktyczne są właściwe ze względu na ograniczenie niekorzystnego wpływu czynników środowiska pracy na zdrowie pracujących, ale często mogą napotkać na opór ze strony samych pracowników. Względy ekonomiczne powodują, że pomimo złego samopoczucia pracownik decyduje się na kontynuowanie pracy. Pracownicy z wytypowanej grupy mają na utrzymaniu rodziny i najprawdopodobniej w trosce o ich byt ryzykują swoje zdrowie. Przy czym należy pamiętać, że w przypadku stwierdzenia zgonu naturalnego rodzina poszkodowanego nie uzyskuje prawa do żadnych dodatkowych świadczeń. Część z wskazanych działań funkcjonuje obecnie w kopalniach węgla kamiennego, lecz należy zdecydowanie zwrócić uwagę na sposób typowania pracowników do uzyskania przywilejów, gdyż jest to sprawa indywidualna. Wyzwanie stoi zarówno przed osobami zatrudnionymi w zakładach czyli pracownikami, kadrą zarządzającą i kierowniczą, jak również przed służbą zdrowia. Lekarze medycyny pracy przeprowadzający różnego rodzaju badania dopuszczające pracowników do pracy powinni poszerzać swoją diagnostykę. Powinien zostać utworzony jeden kompleksowy system

pozwalający lekarzowi medycyny pracy na wgląd do dokumentacji pacjenta w celu weryfikacji przeprowadzonego wywiadu zdrowotnego ponieważ pracownik często może przeoczyć lub zataić pewne istotne z punktu widzenia warunków pracy w górnictwie fakty dotyczące swojego stanu zdrowia.

Literatura

1. Szlązak J.: *Wpływ warunków klimatycznych w miejscu pracy i stanu zdrowia pracowników na ocenę ryzyka zawodowego w kopalniach węgla kamiennego*, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Tom 8, Zeszyt 4, Gliwice 2013.
2. Konopko W. (red.), *Bezpieczeństwo pracy w kopalniach węgla kamiennego*, Główny Instytut Górnictwa, Katowice 2013.
3. Studentski R., Dudka G., Bojanowski J.: *Wypadki przy pracy* [w:] Koradecka D. (red.), *Bezpieczeństwo i higiena pracy*, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2008.
4. Matuszewska E., *Śmiertelność zawodowa górników kopalń węgla kamiennego w latach 2006-2014*, [w:] III Polski Kongres Górniczy 2015, Wrocław, 14-16.09.2015. *Rozszerzone abstrakty*, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2015.
5. Ustawa z dnia 30 października 2002 r. o ubezpieczeniu społecznym z tytułu wypadków przy pracy i chorób zawodowych, Dz.U. 2002 nr 199 poz. 1673 z późn.zm.
6. Opracowanie: Stan bezpieczeństwa i higieny pracy w górnictwie, Wyższy Urząd Górniczy, Katowice 2009-2014.
7. Szlązak J., Szlązak N.: *Bezpieczeństwo i higiena pracy*, Wydawnictwo AGH, Kraków, 2010.
8. Wyższy Urząd Górniczy w Katowicach, strona internetowa: www.wug.gov.pl
9. Skowroniak R., Chowaniec C., Kowalska A.: Zgony sercowe w górnictwie, jako wskaźnik wydolności służby medycyny pracy, *Archiwum Medycyny Sądowej i Kryminologii*, nr LXI, 2011.

Analiza zdarzeń ze skutkiem śmiertelnym w kopalniach węgla kamiennego

Streszczenie

Opracowanie porusza problematykę występujących w górnictwie zdarzeń ze skutkiem śmiertelnym, do których zaliczono śmiertelne wypadki przy pracy oraz zgony naturalne. W opracowaniu podjęto próbę wskazania grupy pracowników najbardziej narażonych na występowanie niekorzystnych zdarzeń a następnie opracowania dodatkowych działań profilaktycznych. Na podstawie przeglądu literatury zdefiniowano obie grupy zdarzeń. Następnie dokonano analizy danych statystycznych w zakresie wskazania tendencji występowania zdarzeń ze skutkiem śmiertelnym oraz ich liczebności w latach 2009-2014. Poszkodowanych sklasyfikowano według wieku z podziałem na pięć grup, analiza wartości procentowych pozwoliła na wskazanie grupy poszkodowanych w wieku powyżej 40 lat wśród, których zarówno ryzyko wystąpienia zgonu naturalnego jak i wypadkowego jest największe. Ostatnim etapem było utworzenie przykładowych działań redukujących ryzyko. Wskazane działania powinny być wdrożone jako element dodatkowej profilaktyki minimalizującej szkodliwy wpływ środowiska pracy w górnictwie na stan zdrowia zatrudnianych pracowników.

Analysis of events with fatal consequences in coal mines

Abstract

Development moves the problems occurring in the mining industry events with fatal consequences, which included fatal accidents at work and natural deaths. The study attempts to identify groups of workers most exposed to the occurrence of adverse events and the development of additional preventive actions. Based on a review of literature was defined both events group. Next thing was the analysis of statistical data on trends indicate the occurrence of events with deadly effect, and their numbers in the years 2009-2014. Victims were classified according to age divided into five groups, the analysis of the percentages allowed to identify a group of victims over the age of 40 years, among which the risk of natural and accidentally death is the biggest. The last step was the creation of examples of risk reduction actions. It measures should be implemented as an additional element of prevention to minimize adverse effects of the working environment in the mining industry on the health of employees.

W. Matysiak, T. Tański, P. Jarka, P. Snopiński, Ł. Krzemiński, M. Wiśniowski

Wpływ stężenia masowego nanocząstek ZnO na własności optyczne cienkich warstw kompozytowych PVP/ZnO

1. Wstęp

Nanokompozyty wzmacniane nanocząstkami tlenków metali cieszą się coraz większym zainteresowaniem badawczym ze względu na ich unikalne własności. Charakterystyczną cechą tego typu materiałów kompozytowych jest znaczne polepszenie, zarówno względem osnowy jak i zastosowanej fazy wzmacniającej, własności fizycznych ze szczególnym uwzględnieniem własności elektrycznych [1], magnetycznych [2], mechanicznych [3], optycznych [4] czy fotokatalitycznych [5-8].

Jednym z najbardziej atrakcyjnych materiałów stosowanych jako nanowypełniacz w kompozytach, ze względu na szerokie możliwości aplikacyjne jakie ze sobą niesie, jest tlenek cynku. ZnO jest materiałem półprzewodnikowym z grup II – VI, który charakteryzuje się dużą wartością przerwy energetycznej wynoszącą 3,37 eV, energię wzbudzenia rzędu 60 meV oraz odpornością chemiczną i termiczną. [9]. Ze względu na wymienione własności tlenek cynku jest z powodzeniem stosowany przy produkcji czujników [10], ogniw fotowoltaicznych [11], laserów oraz urządzeń emitujących światło zwłaszcza z zakresów światła niebieskiego i ultrafioletu [12], ponadto cząstki cynku znalazły zastosowanie również w obszarze biomedycyny [13].

Wykazano, że cienkie warstwy kompozytowe na bazie poliwinylpirolidonu (PVP) wzmacnianego nanostrukturami ZnO, wytwarzane metodami zol-żel, dip coating i spin coating stanowią hybrydowy cienkowarstwowy materiał półprzewodnikowy, które może być stosowane jako biosensory dla rodników anionowych (SOR) oraz materiały charakteryzujące własności przeciwutleniające płynów [14,15].

W pracy opisano metodę wytwarzania cienkich warstw polimerowych PVP oraz kompozytowych PVP/nanocząstki ZnO. Ponadto zbadano wpływ stężeli masowej fazy wzmacniającej na własności optyczne otrzymanych materiałów kompozytowych. Na podstawie widna absorbancji w funkcji długości fali promieniowania oddziałującego z próbką określono położenia maksimum absorpcyjnych oraz wyznaczono wartości szerokości przerwy energetycznych dla nanoproszku ZnO oraz cienkich warstw PVP zawierających kolejno fazę wzmacniającą o stężeniu masowym kolejno 0, 5 i 10%.

2. Cel pracy

Celem pracy było wytworzenie cienkich warstw kompozytowych PVP/ZnO metodą spin coatingu oraz analiza wpływu stężenia masowego zastosowanej fazy wzmacniającej na własności optyczne wytworzonych materiałów.

3. Materiały i metody

Do przygotowania roztworu przewodniczącego użyto polimeru, poli(winylopirolidonu) (PVP) o czystości 99%, $M_w = 1\,300\,000$ g/mol. Fazę wzmacniającą stanowiły nanocząstki ZnO. Jako rozpuszczalnika użyto etanolu (EtOH) o czystości 99,8%. Produktami końcowymi były roztwory o 10% stężeniu PVP/EtOH/nanocząstki ZnO o stężeniu wagowym względem polimeru wynoszącym kolejno: 0, 5 i 10%.

Tabela 1 Parametry prosesu spin coatingu [opracowanie własne]

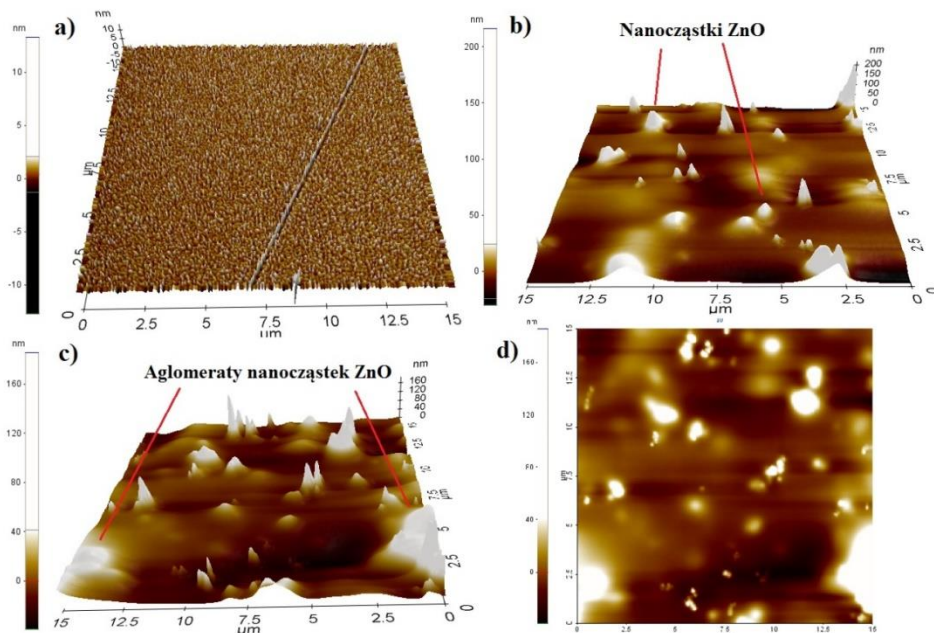
	Prędkość kątowna [obr./min]	Przyspieszenie kątowne [obr./min ²]	Czas nanoszenia warstwy [s]	Stężenie masowe nanocząstek ZnO [%]
Próbka 1	3000	1000	45	0
Próbka 2	3000	1000	45	5
Próbka 3	3000	1000	45	10

W celu rozbicia aglomeratów fazy wzmacniającej, odmierzoną ilość nanocząstek dodawano do etanolu i tak przygotowane roztwory poddano procesowi sonifikacji przez czas 15 minut. Bezpośrednio po zakończonym procesie sonifikacji, do roztworów dodawano odmierzoną ilość polimeru i poddawano je mieszaniu przy użyciu mieszadeł magnetycznych przez czas 3 h w temperaturze pokojowej. Bezpośrednio po zakończeniu mieszania, roztwory naniesiona na szkiełka mikroskopowe stosując metodę spin coatingu. Użyte parametry procesu zostały przedstawione w Tabeli 1.

4. Analiza wyników

4.1. Analiza AFM

Rysunek 1 przedstawia obraz topografii powierzchni wytworzonych cienkich warstw polimerowych i kompozytowych otrzymanych przy zastosowaniu mikroskopu sił atomowych.



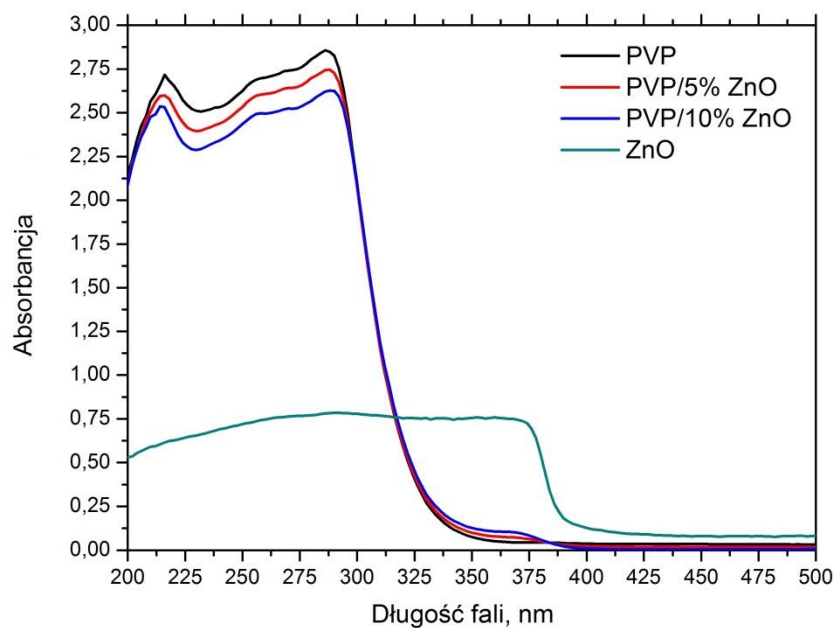
Rys. 1. Obraz topografii powierzchni AFM: a) warstwy polimerowej PVP; b) warstwy kompozytowej PVP o 5% stężeniu masowym nanocząstek ZnO; c),d) warstwy kompozytowej PVP o 10% stężeniu masowym nanocząstek ZnO [opracowanie własne]

Analiza otrzymanych obrazów wykazała, że warstwa polimerowa otrzymana z 10 % roztwór PVP/EtOH cechuje się najmniejszą chropowatością powierzchni oraz brakiem widocznych defektów struktury w porównaniu do pozostałych próbek (Fig. 1a). Dodanie do roztworu polimerowego nanocząstek fazy wzmacniającej w ilości odpowiadającej 5% stężeniu masowemu względem polimeru, przyczyniło się do wzrostu chropowatości warstwy, ponadto zaobserwowano na jej powierzchni pojedyncze nanocząstki ZnO (Fig. 1b). Analiza topografii powierzchni otrzymanych materiałów kompozytowych wykazała, że stosując stałe parametry nakładania warstw oraz zwiększając stężenie masowe fazy wzmacniającej do 10% w roztworze polimerowym, następuje znaczny wzrost chropowatości powierzchni otrzymanych powłok kompozytowych. Obserwacja obszaru $225 \mu\text{m}^2$ warstwy kompozytowej PVP/ZnO o największym udziale masowym nanocząstek w polimerze wynoszącym 10%, wykazała występowanie pojedynczych cząstek rozmieszczonych równomiernie na powierzchni, podobnie do warstw o 5% stężeniu wagowym ZnO, jak i tworzących się aglomeratów fazy wzmacniającej (Fig. 1c), co świadczy o konieczności wydłużenia czasu sonifikacji mieszaniny etanolu i nanocząstek w celu eliminacji skupisk fazy wzmacniającej. W dalszej

części badań, planowane jest przez autorów przeprowadzenie analizy wpływu czasu sonifikacji oraz doboru parametrów procesu spin coatingu na stopień dyspersji nanocząstek ZnO w objętości jak i na powierzchni otrzymanych cienkich warstw kompozytowych przy zastosowaniu skaningowego mikroskopu elektronowego z detektorem elektronów wstecznie rozproszonych.

4.2. Analiza UV-Vis

Widmo UV-Vis absorpcji w funkcji długości fali promieniowania zarejestrowanego dla nanoproszku ZnO, zastosowanego polimeru PVP oraz cienkich warstw kompozytowych PVP/ZnO przedstawiono na (Rys .2). Dla czystego ZnO zaobserwowano ostrą krawędź absorpcji dla kwantów promieniowania o długości fali poniżej 380 nm, nie zaobserwowano natomiast pików absorpcyjnych w zakresie fal widzialnych co jest zgodne z wynikami otrzymanymi dla nanocząstek ZnO przedstawionymi w pracy [9].



Rys. 2 Widma UV-Vis absorpcji w funkcji długości promieniowania [opracowanie własne]

Analiza widma absorpcji warstwy otrzymanej z 10% roztworu PVP/EtOH wykazała, że zastosowany polimer charakteryzuje się ostrą krawędzią absorpcji w obszarze bliskiego nadfioletu, poniżej fal elektromagnetycznych o długości 325 nm. Ponadto zaobserwowano dwa maksima absorpcyjne odpowiadające fali

o długości rzędu 218 nm oraz 288 nm. Przyczyną powstałych pików absorpcyjnych PVP są przejścia elektronowe pomiędzy orbitalami granicznymi z poziomu HOMO do poziomu LUMO, co pokrywa się z widmem absorpcyjnym otrzymanym dla poliwinylpirolidonu przez Elham Gharibshahi i Eliasa Saion w pracy [16]. Domieszkowanie polimeru nanocząstkami ZnO nie zmieniło położenie krawędzi absorpcji otrzymanych cienkich warstw kompozytowych względem widma otrzymanego dla czystego polimeru, zarówno dla 5 i 10% udziału masowego fazy wzmacniającej. Nieznacznemu przesunięciu uległy jednak położenia maksimum absorpcyjnych. W przypadku pierwszego maksimum absorpcyjnego otrzymanego dla PVP (218 nm), wraz ze wzrostem fazy wzmacniającej położenie pików ulega przesunięciu w kierunku krótszych fal. Natomiast dla drugiego pików absorpcyjnego odpowiadającego kwantom promieniowania o długości 288 nm, jego położenie przesuwa się w kierunku fal dłuższych. Zaobserwowane poszerzenie się przedziału absorbowanego promieniowania warstw kompozytowych, towarzyszące wzrostowi udziału fazy wzmacniającej, spowodowane jest własnościami optycznymi nanocząstek ZnO, których obszar absorbowanego promieniowania jest znacznie szerszy w porównaniu do aktywności optycznej PVP.

4.3. Analiza szerokości przerwy energetycznej

Zależność współczynnika absorpcji badanego materiału w funkcji energii padającego promieniowania na jego powierzchnię ma postać [17]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^p, \quad (1)$$

gdzie α jest współczynnikiem absorpcji, h to stałą Plancka, ν jest częstotliwością promieniowania elektromagnetycznego, E_g jest szerokością przerwy energetycznej badanego materiału, A to stała uzależniona od prawdopodobieństwa przejść elektronowych. W przypadku współczynnika p podawane są różne wartości takie jak 1/2 i 3/2 w przypadku dostępnych i niedostępnych bezpośrednich przejść międzypasmowych oraz 2 i 3 dla kolejno dopuszczalnych i zabronionych przejść pośrednich [18]. Najlepsze rezultaty osiągnięto jednak stosując wykładnik równy 1/2 [19, 20] i taki przyjęto w tej pracy.

W celu określenia zależności pomiędzy współczynnikiem absorpcji α a energią fal elektromagnetycznych wykorzystano analizę spektralną UV-Vis otrzymanych cienkich warstw polimerowych PVP, kompozytowych PVP/ZnO oraz nanoproszku ZnO. W tym przypadku warstwy były bezpośrednio osadzone na szkiełku mikroskopowe, natomiast w celu zbadania nanoproszku zastosowano specjalne naczynie wchodzące w skład wyposażenia spektrofotometru, w którym umieszczono nanocząstki. Dla tak przygotowanych próbek dokonano pomiaru

absorbancji ABS w funkcji długości fali λ dla wszystkich wytworzonych próbek, następnie korzystając z relacji pomiędzy absorbancją ABS i transmitancją T:

$$ABS = -\log(T) \quad (2)$$

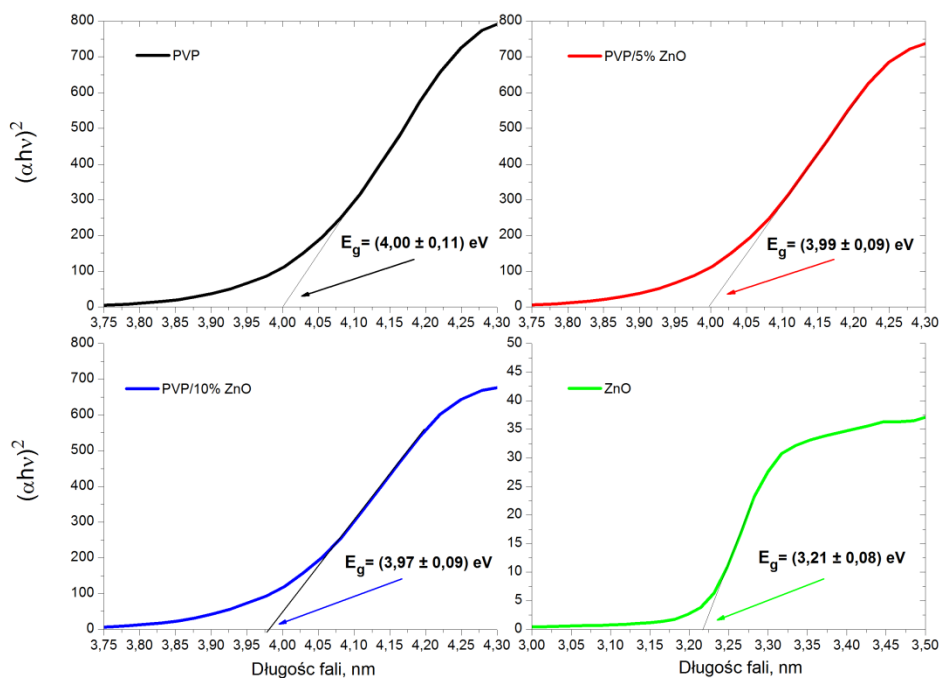
wyznaczono widma zależności transmitancji w funkcji długości fali. Uwzględniając powyższe równie oraz zakładając, że zjawisko odbicia promieniowania zachodzące na granicy powietrze – próbka było znikome równanie (1) przybiera następującą postać:

$$\left[h\nu \ln \left(\frac{1}{10^{-ABS}} \right) \right]^2 = B(h\nu - E_g) \quad (3)$$

gdzie B to stała uzależniona od prawdopodobieństwa przejść elektronów podzielona przez grubość badanej warstwy. Następnie wykreślono zależności $\left[h\nu \ln \left(\frac{1}{10^{-ABS}} \right) \right]^2$ w funkcji energii kwantów promieniowania dla wszystkich wytworzonych próbek oraz dopasowano funkcje liniowe do prostoliniowych odcinków wykresów o największych współczynnikach kierunkowych prostej stosując metodę regresji liniowej (Fig. 3). Miejsca zerowe, wyznaczone poprzez obliczenie wartości bezwzględnej stosunku wyrazów wolnych do współczynników kierunkowych dopasowanych prostych ($|b/a|$) odpowiadały szerokością przerw energetycznych badanych.

Wartość przerwy energetycznej otrzymana dla nanocząstek ZnO (3,21 eV) pokrywa się z wartościami z zakresu od 2,9 do 3,23 eV przedstawionymi w pracach [9, 21, 22], co świadczy o poprawności zastosowanej metody. Analiza otrzymanych wyników badań szerokości przerwy energetycznej wytworzonych cienkich warstw polimerowych i kompozytowych wykazał, że wraz ze wzrostem stężenia masowego zastosowanej fazy wzmacniającej następuje nieznaczny spadek wartości szerokości przerwy energetycznej badanych warstw. Dla warstw kompozytowych PVP/5% nanocząstek ZnO otrzymano średnią wartość przerwy energetycznej rzędu 3,99 eV, przy czym wartość pasma wzbronionego dla czystego polimeru wynosiła 4 eV. Wzrost stężenia masowego nanocząstek ZnO do wartości 10% przyczynił się do otrzymania cienkich warstw kompozytowych o mniejszej szerokości pasma wzbronionego o średniej wartości 3,97 eV. Spadek wartości przerwy energetycznej towarzyszący zwiększeniu udziału nanocząstek ceramicznych spowodowany jest dielektryczną naturą samych cząstek ZnO [21]. Ponieważ wartość pasma wzbronionego otrzymana dla czystego polimeru (4 eV) jest bardzo zbliżona do wartości otrzymanych dla cienkich warstw kompozytowych (3,99 eV i 3,97 eV) proces przekazywania energii pomiędzy molekułami PVP a nanocząstkami ZnO może

sprawnie zachodzić, a materiały tego typu mogą być z powodzeniem wykorzystane w procesach fotokatalitycznych.



Rys. 3 Zależności $(\alpha h\nu)^2$ w funkcji energii kwantu promieniowania wraz z dopasowanymi prostymi otrzymanymi dla analizy UV-Vis (absorbancja w funkcji długości fali), których miejsce zerowe odpowiada wartości szerokości przerwy energetycznych badanych materiałów [opracowanie własne]

5. Podsumowanie

Stosując metodę spin coatingu otrzymano cienkie warstwy polimerowe i kompozytowe z 10% roztworów PVP/EtOH zawierających nanocząstki ZnO o stężeniu masowym wynoszącym kolejno 0, 5 i 10%. Analiza topografii otrzymanych warstw wykonana przy zastosowaniu mikroskopii AFM wykazała, że obecność jak i udział fazy wzmacniającej ma znaczący wpływ na morfologię ich powierzchni. Badania widm absorpcyjnych wytworzonych materiałów przeprowadzone w zakresie światła widzialnego i ultrafioletu, wykazały zarówno dla nanocząstek jak i otrzymanych warstw polimerowych i kompozytowych ostre krawędzie absorpcji w zakresie bliskiego ultrafioletu. Przy czym wzrost udziału fazy wzmacniającej przyczyniał się do spadku pochłaniania promieniowania przez wytworzone warstwy kompozytowe. Analiza przerwy energetycznych wytworzonych materiałów wykazała, że

zarówno dla czystego polimeru jak i warstw kompozytowych wartości przerw energetycznych są do siebie zbliżone i wynoszą ok. 4 eV co świadczy o szerokich możliwościach aplikacyjnych tego typu materiałów.

Podziękowania

Project was funded by the National Science Centre, Poland based on the decision number 2014/15/B/ST8/04767

Literatura

1. J. Shabani Shayeh, A. Ehsani, M.R. Ganjali, P. Norouzi, B. Jaleh, Conductive polymer/reduced graphene oxide/Au nano particles as efficient composite materials in electrochemical supercapacitors, *Applied Surface Science*, Volume 353, 30 October 2015, Pages 594-599
2. X. Fan, J. Wang, Z. Wu, Guangqiang Li, Core-shell structured FeSiAl/SiO₂ particles and Fe₃Si/Al₂O₃ soft magnetic composite cores with tunable insulating layer thicknesses, *Materials Science and Engineering: B*, Volume 201, November 2015, Pages 79-86.
3. M.C.S. Ribeiro, S.P.B. Sousa, P.R.O. Nóvoa, An Investigation on Fire and Flexural Mechanical Behaviors of Nano and Micro Polyester Composites Filled with SiO₂ and Al₂O₃ Particles, *Materials Today: Proceedings*, Volume 2, Issue 1, 2015, Pages 8-19
4. Ü. Ö. A. Arıer, B. Ö. Uysal, Effects of precursor parameters on the optical and electrical properties of AZO nano-composite films, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, Volume 127, Issue 12, June 2016, Pages 5065-5069
5. Y. Yang, Z. Ma, L. Xu, H. Wang, N. Fu Preparation of reduced graphene oxide/meso-TiO₂/AuNPs ternary composites and their visible-light-induced photocatalytic degradation of methylene blue *Applied Surface Science*, Volume 369, 30 April 2016, Pages 576-583
6. H. Moradi, A. Eshaghi, S. R. Hosseini, K. Ghani, Fabrication of Fe-doped TiO₂ nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 32, September 2016, Pages 314-319
7. W. J. Tseng, S. Kao, J.H. Hsieh, Photocatalytic and bactericidal activity of mesoporous TiO₂-Ag nanocomposite particles, *Ceramics International*, Volume 41, Issue 9, Part A, November 2015, Pages 10494-10500
8. Z. Zou, Ch. Xie, Shasha Z., X. Yu, T. Zou, J. Li, Preparation and photocatalytic activity of TiO₂/CeO₂/Bi₂O₃ composite for Rhodamine B degradation under visible light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 581, 25 December 2013, Pages 385-391
9. Ž. Petrović, M. Ristić, S. Musić, M. Fabián, Nano/microstructure and optical properties of ZnO particles precipitated from zinc acetylacetonate, *Journal of Molecular Structure*, Volume 1090, 15 June 2015, Pages 121-128

10. Y. Chen, X. Li, X. Li, J. Wang, Z. Tang, UV activated hollow ZnO microspheres for selective ethanol sensors at low temperatures, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 232, September 2016, Pages 158-164
11. Y. Yang, J. Zhao, C. Cui, Y. Zhang, H. Hu, L. Xu, J. Pan, Ch. Li, W. Tang Hydrothermal growth of ZnO nanowires scaffolds within mesoporous TiO₂ photoanodes for dye-sensitized solar cells with enhanced efficiency, *Electrochimica Acta*, Volume 196, 1 April 2016, Pages 348-356
12. F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, A. Hofstaetter, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, Magnetic resonance experiments on the green emission in undoped ZnO crystals, *Phys. B*, 908, 2001, Pages 308–310
13. S. Gulia, R. Kakkar, ZnO quantum dots for biomedical applications, *Advanced Materials Letters*, Volume 4, Issue 12, December 2013, Pages 876-887
14. O. J. Ilegbusi, H. Song, R. Chakrabarti, Biocompatibility and Conductometric Property of Sol-Gel Derived ZnO/PVP Nanocomposite Biosensor Film, *Journal of Bionic Engineering*, Volume 7, Supplement, September 2010, Pages S30-S35
15. T. Du, H. Song, O. J. Ilegbusi, Sol-gel derived ZnO/PVP nanocomposite thin film for superoxide radical sensor, *Materials Science and Engineering: C*, Volume 27, Issue 3, April 2007, Pages 414-420
16. E. Gharibshahi, E. Saion, Influence of dose on particle size and optical properties of colloidal platinum nanoparticles, *Int J Mol Sci*. 2012 Nov 12;13(11), Pages 14723-14741
17. M. Isik, N. Gasanly, Ellipsometry study of optical parameters of AgIn₅S₈ crystals, *Physica B: Condensed Matter* 478 (2015) 127–130
18. E.R. Shaaban, M. El-Hagary, M. Emam-Ismail, S.H. Moustafa, A. Adel, Optical characterization of polycrystalline ZnSe_{1-x}Te_x thin films using variable angle spectroscopic ellipsometry and spectrophotometry techniques, *Materials Science in Semiconductor Processing* 39 (2015) 735–74
19. L.Ji, Z. Lin, A. J. Medford, X. Zhang, Porous carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile/SiO₂ composites as an energy storage material, *Carbon* 47 (2009) 3346 –3354
20. J.S. Im, M.I. Kim, Y.S. Lee, Preparation of PAN- based electrospun nanofiber webs containing TiO₂ for photocatalytic degradation, *Materials Letters* 62 (2008), Pages 3652-3655
21. S. Klubnuan, S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, Effects of optical band gap energy, band tail energy and particle shape on photocatalytic activities of different ZnO nanostructures prepared by a hydrothermal method, *Optical Materials* 53 (2016), Pages 134-141
22. X. Chang, Z. Li, X. Z., S. Sun, D. Gu, L. Dong, Y. Yin, Y. Zhu, Efficient synthesis of sunlight-driven ZnO-based heterogeneous photocatalysts, *Materials & Design* 98 (2016), Pages 324-332

23. Soltani, Nayereh, et al., Influence of the polyvinyl pyrrolidone concentration on particle size and dispersion of ZnS nanoparticles synthesized by microwave irradiation, International journal of molecular sciences 13 (2012), Pages 12412-12427

Wpływ stężenia masowego nanocząstek ZnO na własności optyczne cienkich warstw kompozytowych PVP/ZnO

Streszczenie

Celem pracy było wytworzenie cienkich kompozytowych warstw PVP domieszkowanych nanocząstkami ZnO stosując metodę spin coatingu oraz analiza wpływu zastosowanej fazy wzmacniającej na morfologię i własności optyczne otrzymanych materiałów kompozytowych. W celu analizy morfologii otrzymanych cienkich warstw zastosowano technikę obrazowania topografii powierzchni wykonaną przy zastosowaniu mikroskopii sił atomowych (AFM). Przeprowadzone badania wykazały, że stężenie masowe nanocząstek ZnO w 10% roztworze polimerowych PVP/EtOH ma znaczący wpływ na morfologię powierzchni wytworzonych warstw kompozytowych PVP/ZnO. Analiza własności optycznych przeprowadzona została w oparciu o widma absorbancji w funkcji długości fali dla zakresu od 200 do 500 nm, otrzymane dla wszystkich wytworzonych cienkich warstw przy wykorzystaniu spektroskopii UV-Vis. Ponadto stosując uzyskane widma absorbancji wyznaczone zostały szerokości przerw energetycznych wytworzonych warstw kompozytowych, które porównane zostały z wartościami przerw energetycznych czystego polimeru i zastosowanej fazy wzmacniającej.

The influence of the mass concentration of ZnO nanoparticles on the optical properties of PVP/ZnO composites thin layers

Abstract

The aim of the work was the preparation of thin composite layers from PVP polymer doped by ZnO nanoparticles using the spin coating method and the analysis of the applied reinforcing phase on the morphology and optical properties of obtained composites. In order to analyze the morphology of thin coatings a technique of surface topography imaging using the atomic force microscopy (AFM) was applied. Results shows that mass concentration of ZnO nanoparticles of 10 % in solution of PVP/EtOH polymers has meaningful influence on the morphology of the surface of the PVP/ZnO composite coatings. Analysis of the optical properties was conducted using absorbance spectrum in function of wavelength in range from 200 to 500 nm for all produced thin coatings using UV-Vis spectroscopy. Moreover, using the obtained absorbance spectra were determined width of the energy gap formed composite layers, which are compared with the values of energy gap of the pure polymer and used the reinforcing phase.

Witold Ogierman

Analiza częstotliwości drgań własnych elementów wykonanych z materiałów kompozytowych o niejednorodnym rozkładzie przestrzennym włókien

1. Wstęp

Materiały kompozytowe o osnowie polimerowej wzmocnione krótkimi włóknami znalazły szerokie zastosowanie przemysłowe dzięki ich własnościom mechanicznym, relatywnie niskim kosztom wykonania oraz możliwością masowej produkcji [1,2]. Jedną z najczęściej wykorzystywanych technologii w produkcji elementów wykonanych z materiału polimerowego wzmocnionego krótkimi włóknami jest proces wtrysku. Dobór odpowiednich parametrów procesu wtrysku takich jak temperatura, ciśnienie oraz czas wtrysku jest niezbędny w kontekście właściwego kształtowania własności wykonywanych elementów. Innym bardzo ważnym parametrem procesu wtrysku, szczególnie wpływającym na orientację przestrzenną włókien, jest lokalizacja punktów wtrysku [3]. Generalnie, w zależności od lokalizacji punktów wtrysku oraz geometrii wytwarzanego elementu orientacja przestrzenna włókien może się zmieniać w obrębie elementu od losowej do jednokierunkowej [4]. Efekt niejednorodności orientacji można zaobserwować nawet w przypadku prostej geometrii wytwarzanego elementu. W pracy [5] przedstawiono wyniki badań doświadczalnych dotyczących obserwacji rozkładu orientacji przestrzennej włókien w zależności od warstwy dla próbki o przekroju prostokątnym. Zaobserwowano, że w obrębie strefy zewnętrznej próbki włókna są głównie skierowane zgodnie z kierunkiem przepływu materiału w procesie wtrysku. W obrębie rdzenia próbki dominująca jest orientacja prostopadła do kierunku wtrysku, natomiast pomiędzy rdzeniem, a strefą zewnętrzną włókna mają losową orientację [5]. Celem tej pracy jest przedstawienie i zastosowanie procedury obliczeniowej pozwalającej na przewidywanie wpływu niejednorodności orientacji przestrzennej włókien na własności elementów wytwarzanych w procesie wtrysku w zależności od lokalizacji punktów wtrysku. Szczególną uwagę zwrócono na zastosowanie metod komputerowych gdyż mogą one być w tym przypadku ważnym narzędziem wspomagającym projektowanie na etapie wirtualnego prototypowania. W poprzedniej pracy autora [6] zaprezentowano metodologię pozwalającą na analizę materiałów o niejednorodnej orientacji włókien bazującą na metodzie uśredniania orientacji. Przeprowadzone dalsze badania, których wyniki zostały przedstawione w tej pracy, dotyczą estymacji własności przykładowego elementu wykonanego z uwzględnieniem dwóch

różnych lokalizacji punktów wtrysku. W rozdziale drugim przedstawiono opis matematyczny analizowanego problemu, zastosowane metody komputerowe oraz zaproponowany algorytm rozwiązania problemu. Rozdział trzeci natomiast poświęcony jest częstotliwości drgań własnych konkretnego elementu, przedstawiono założenia symulacji oraz wyniki.

2. Modelowanie matematyczne materiałów o niejednorodnej orientacji włókien

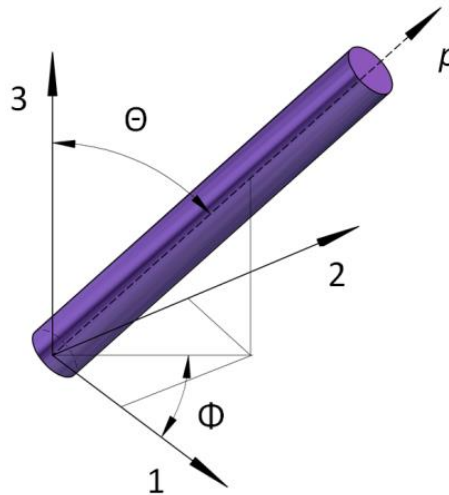
2.1. Opis matematyczny niejednorodnej orientacji włókien

W celu ilościowego określenia orientacji włókien w praktyce stosuje się pojęcie tensorów orientacji drugiego i czwartego rzędu, które dla pojedynczego włókna definiowane są poprzez wektor orientacji p . Dla grupy n włókien kolejno tensor orientacji drugiego oraz czwartego rzędu można wyrazić w następujący sposób:

$$a_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{z=1}^n p_i p_j \quad (1)$$

$$a_{ijkl} = \frac{1}{n} \sum_{z=1}^n p_i p_j p_j p_k \quad (2)$$

Wektor orientacji p można przedstawić w postaci trzech składowych zdefiniowanych w funkcji kątów Φ i Θ (Rys. 4):



Rysunek 1. Wektor p definiujący orientację pojedynczego włókna

W praktycznych przypadkach, zdarza się, że znany jest tylko tensor orientacji drugiego rzędu i tensor czwartego rzędu aproksymuje się (sposób aproksymacji omówiony w rozdziale 2.2). Poniżej przedstawiono przykładowe tensory orientacji drugiego rzędu reprezentujące kolejno szczególne przypadki losowego rozkładu włókien oraz jednokierunkowego rozkładu włókien:

$$a_{ij} = \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} \end{bmatrix}, \quad a_{ij} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (3)$$

W przypadku złożonej geometrii elementu, którą zazwyczaj rozpatruje się w praktyce rozkład orientacji przestrzennej włókien wewnątrz elementu jest bardzo trudny do oszacowania. Aby dokonać ilościowego opisu orientacji przestrzennej włókien w ogólnym przypadku niezbędne jest wykorzystanie metod numerycznych. Istnieje komercyjne oprogramowanie bazujące na metodzie elementów skończonych pozwalające na analizę tego typu problemów np. Moldflow, Moldex. Powstało kilka prac, które zostały poświęcone porównaniu wyników numerycznych uzyskanych przy użyciu tego typu oprogramowania z wynikami doświadczalnymi. W pracy Kim i innych autorów [7] porównano rozkłady orientacji przestrzennej włókien wyznaczone na podstawie doświadczalnej analizy obrazów uzyskanych poprzez tomografię komputerową oraz na podstawie symulacji numerycznej wykonanej przy pomocy programu Moldflow. Zostały przeanalizowane próbki o udziale objętościowym włókien 30%, 50% oraz 70%. Badania pokazały zbieżność wyników eksperymentalnych i numerycznych dla udziału objętościowego włókien 30% natomiast w przypadku 50% i 70% wyniki znacznie się różniły ze względu na trudności w uwzględnieniu interakcji pomiędzy włóknami podczas przepływu materiału. Foss i inni autorzy w swojej pracy [8] porównywali różnice pomiędzy komponentami tensora orientacji wyznaczonego doświadczalnie i numerycznie, w skrajnym przypadku wyznaczony średni błąd nie przekraczał 10%.

2.2. Metoda uśredniania orientacji

Wykorzystując koncepcję uśredniania orientacji zastępczy tensor sztywności dla materiału o niejednorodnej orientacji fazy wzmacniającej C_{ijkl} jest wyznaczany poprzez uśrednianie zastępczego tensora dla materiału

o jednokierunkowej orientacji C_{ijkl}^U za funkcję wagową przyjmując funkcję rozkładu orientacji [9]:

$$C_{ijkl} = \int \Psi(p) C_{ijkl}^U dp \quad (4)$$

gdzie p to wektor określający kierunek pojedynczego włókna. Funkcja rozkładu orientacji może być wyrażona za pomocą tensorów orientacji drugiego i czwartego rzędu a_{ij} a_{ijkl} , wtedy równanie (2) może zostać przedstawione w następującej formie:

$$C_{ijkl} = B_1(a_{ijkl}) + B_2(a_{ij}\delta_{kl} + a_{kl}\delta_{ij}) + B_3(a_{ik}\delta_{jl} + a_{il}\delta_{jk} + a_{jl}\delta_{ik} + a_{jk}\delta_{il}) + B_4(\delta_{ij}\delta_{kl}) + B_5(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) \quad (5)$$

gdzie B_1 - B_5 to stałe zależne od komponentów tensora C_{ijkl}^U , tensor a_{ijkl} jest wyznaczany przy zastosowaniu aproksymacji na podstawie znajomości komponentów tensora drugiego rzędu a_{ij} . Jedną z najczęściej stosowanych metod aproksymacji tensora a_{ijkl} jest metoda hybrydowa, która zakłada wyznaczanie tensora orientacji czwartego rzędu w następujący sposób [9]:

$$a_{ijkl} = (1-f)a_{ijkl}^{LIN} + fa_{ijkl}^{QUA} \quad (6)$$

gdzie:

$$a_{ijkl}^{LIN} = \frac{1}{7}(a_{ij}\delta_{kl} + a_{ik}\delta_{jl} + a_{il}\delta_{jk} + a_{kl}\delta_{ij} + a_{jl}\delta_{ik} + a_{jk}\delta_{il}) - \frac{1}{35}(\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}), \quad (7)$$

$$a_{ijkl}^{QUA} = a_{ij}a_{kl}, \quad (8)$$

$$f = 1 - 27 \det(a_{ij}). \quad (9)$$

2.3. Homogenizacja

Metody homogenizacji pozwalają na wyznaczenie zastępczych własności materiału charakterystycznych dla materiału kompozytowego poprzez znajomość własności poszczególnych faz, ich morfologii oraz orientacji przestrzennej. W celu wyznaczenia efektywnych własności materiału kompozytowego z równania (5) należy oprócz tensorów orientacji obliczyć stałe B_1 - B_5 . Stałe te są związane z komponentami tensora sztywności materiału kompozytowego o jednokierunkowej orientacji włókien i można je wyznaczyć w następujący sposób [9]:

$$\begin{aligned}
B_1 &= C_{1111}^U + C_{2222}^U - 2C_{1122}^U - 4C_{1212}^U \\
B_2 &= C_{1122}^U - C_{2233}^U \\
B_3 &= C_{1212}^U + \frac{1}{2}(C_{2233}^U - C_{2222}^U) \\
B_4 &= C_{2233}^U \\
B_5 &= \frac{1}{2}(C_{2222}^U - C_{2233}^U)
\end{aligned} \tag{10}$$

Zastępcze własności materiału o jednokierunkowej orientacji włókien można wyznaczyć przykładowo poprzez zastosowanie klasycznych metod homogenizacji bazujących na teorii Eshelby'ego [10]. Niewątpliwą zaletą tej grupy metod jest duża wydajność obliczeń. Tucker i Liang w swojej pracy [11] przedstawili wyniki pokazujące, że wykorzystanie metody Mori-Tanaki [12,13] prowadzi do uzyskania najdokładniejszych wyników, spośród innych metod bazujących na teorii Eshelby'ego, w odniesieniu do danych eksperymentalnych dotyczących materiałów kompozytowych wzmocnianych krótkimi włóknami. Stosując metodę Mori-Tanaki tensor sprężystości dla materiału o jednokierunkowej orientacji włókien można wyznaczyć w następujący sposób [13]:

$$C^U = C_m + f_f [(C_f - C_m) A^{MT} (f_m I + f_f A^{MT})]^{-1} \tag{11}$$

gdzie:

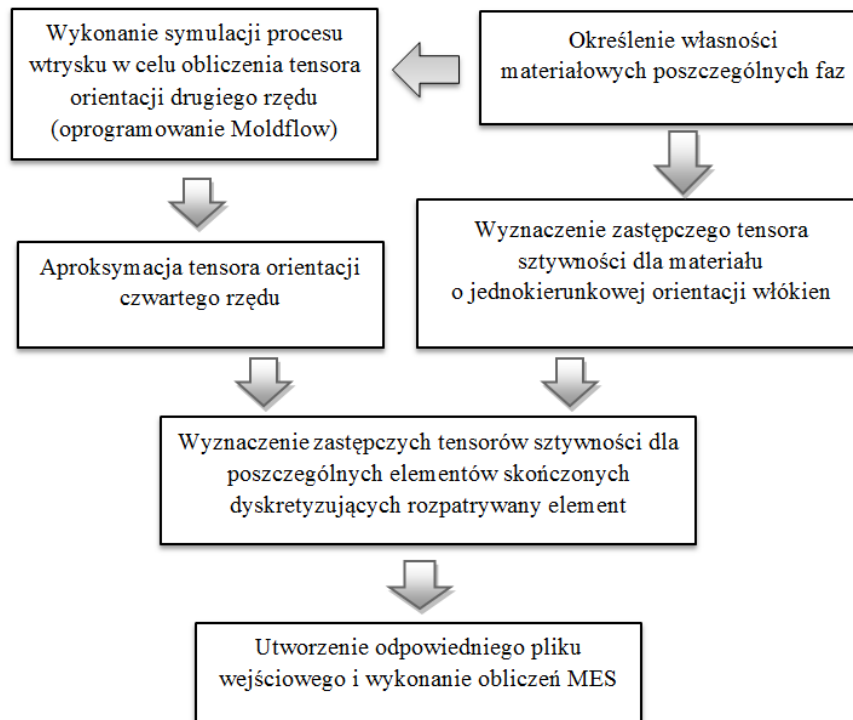
$$A^{MT} = S[(1 - \nu_f)I + \nu_f S]^{-1} \tag{12}$$

S to tensor Eshelby'ego, I to tensor jednostkowy, C_m oraz C_f to tensory sprężystości osnowy oraz włókna, f_m oraz f_f to udziały objętościowe osnowy oraz włókna. Komponenty tensora Eshelby'ego wyprowadzone są m.in. w pracy Mury [14]. W tej pracy uwzględniono rozwiązanie dla inkluzji elipsoidalnej.

2.4. Zaproponowana procedura obliczeniowa

Rys. 2 przedstawia algorytm rozwiązywania problemu wyznaczania odpowiedzi mechanicznej elementu wykonanego z materiału kompozytowego wzmocnionego krótkimi włóknami o rozkładzie przestrzennym zdeterminowanym przez proces wtrysku. Do obliczenia rozkładu tensora orientacji drugiego rzędu wykorzystano komercyjne oprogramowanie Moldflow. Kolejne etapy algorytmu są związane z wykorzystaniem metod i procedur przedstawionych wcześniej, tensory sprężystości są obliczane osobno dla każdego elementu skończonego dyskretyzującego analizowany element odwzorowując niejednorodność własności materiałowych będącą skutkiem niejednorodności orientacji przestrzennej włókien. Ostatnim krokiem analizy

jest utworzenie pliku wejściowego do systemu MES i wykonanie obliczeń związanych z rozwiązaniem zagadnienia własnego.



Rysunek 2. Zaproponowana procedura obliczeniowa

Tabela 1 przedstawia przyjęte do analizy parametry materiałowe poszczególnych faz typowe dla materiału polimerowego w przypadku osnowy i dla włókien szklanych w przypadku wzmocnienia.

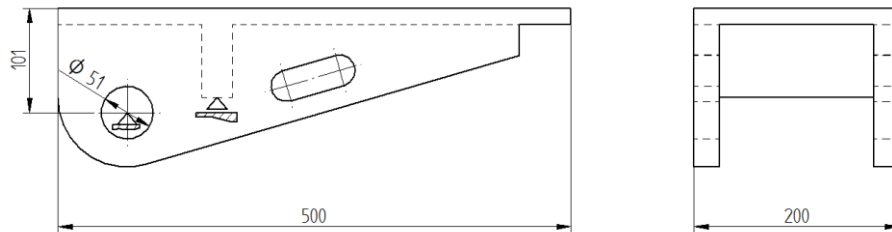
Tabela 1. Własności materiałowe poszczególnych faz

	Włókna	Osnowa
Moduł Younga, MPa	72000	2600
Liczba Poissona	0.21	0.39
Gęstość, g/cm ³	2.55	1.18
Stosunek długości do średnicy włókna	20	
Udział objętościowy	0.2	0.8

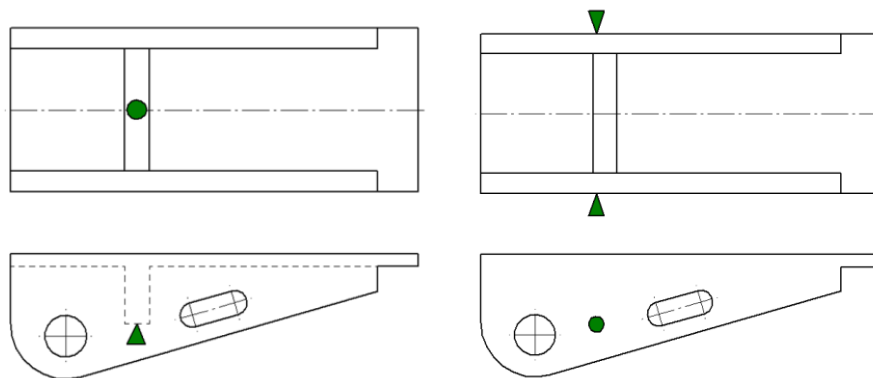
3. Symulacje numeryczne

3.1. Założenia symulacji

Zagadnieniem rozpatrywanym w pracy jest określenie częstotliwości drgań własnych elementu w zależności od lokalizacji punktu wtrysku. Geometrię rozpatrywanego elementu oraz miejsca utwierdzenia przedstawia rys. 3. Rozpatrywane konfiguracje rozmieszczenia punktów wtrysku przedstawiono natomiast na rys. 4.



Rysunek 3. Wymiary gabarytowe rozpatrywanego elementu oraz miejsca utwierdzenia



a) b)

Rysunek 4. Rozpatrywane konfiguracje rozmieszczenia punktów wtrysku: (a) układ z jednym punktem wtrysku, (b) układ z dwoma punktami wtrysku.

3.2. Wyniki obliczeń

W celu porównania, oprócz orientacji przestrzennej włókien określonej na podstawie symulacji procesu wtrysku, uwzględniono również orientację losową. Stałe sprężyste wyznaczone dla orientacji losowej oraz jednokierunkowej (ich znajomość jest niezbędna w kontekście zastosowania metody uśredniania orientacji) przedstawiają kolejno tabele 2 i 3. Stałe te obliczono wykorzystując metodę Mori-Tanaki.

Tabela 2. Zastępcze stałe sprężyste dla materiału o losowej orientacji włókien

Moduł Younga, MPa	5300.9
Liczba Poissona	0.349

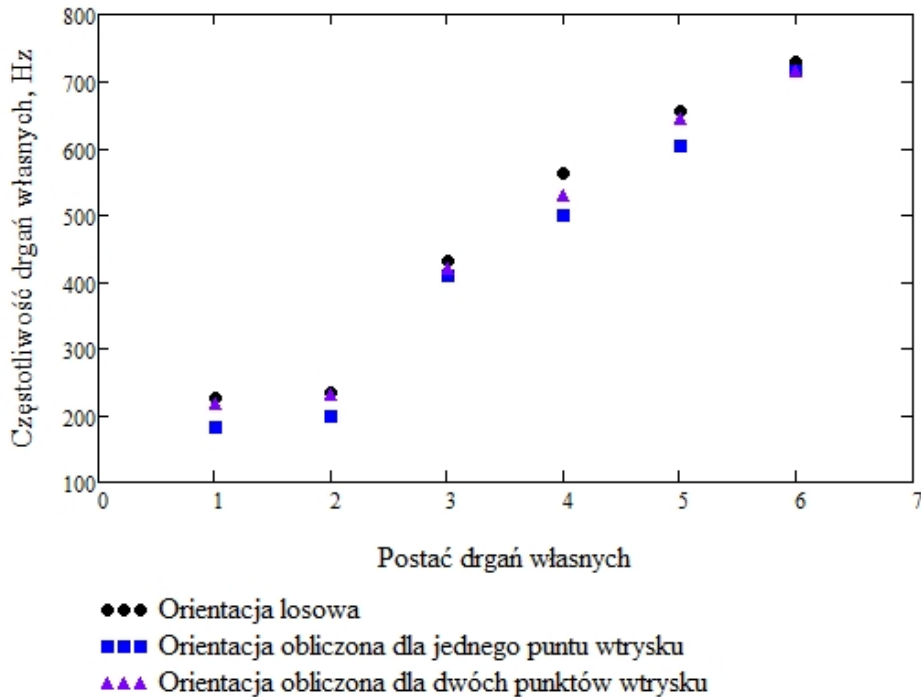
Tabela 3. Zastępcze stałe sprężyste dla materiału o jednokierunkowej orientacji włókien

E_1 - Moduł Younga w kierunku równoległym do włókien, MPa	12960.0
E_2 - Moduł Younga w kierunku prostopadłym do włókien, MPa	4038.2
ν_{12} - Liczba Poissona	0.359
G_{12} -Moduł ścinania w płaszczyźnie 1-2, MPa	1372.4
G_{23} -Moduł ścinania w płaszczyźnie 2-3, MPa	1307.0

Wyniki analizy częstotliwości drgań własnych przedstawiono w tabeli 4. Ograniczono się do wyznaczenia pierwszych sześciu częstotliwości drgań własnych. Oprócz rozpatrywanych przypadków dwóch różnych konfiguracji rozmieszczenia punktów wtrysku przedstawiono również wyniki dla losowej orientacji włókien. Wyniki zaprezentowano także w graficznej formie na rys. 5.

Tabela 4. Wyznaczone częstotliwości drgań własnych

Orientacja włókien	Częstotliwości drgań własnych, Hz					
	1	2	3	4	5	6
Losowa	225.6	235.0	431.2	563.3	653.8	729.3
Obliczona dla jednego punktu wtrysku	181.3	198.0	410.2	499.3	601.9	714.2
Obliczona dla dwóch punktów wtrysku	216.8	232.6	420.8	528.2	644.4	714.5



Rysunek 5. Pierwsze sześć częstotliwości drgań własnych w zależności od rozkładu orientacji włókien

4. Podsumowanie

Przeprowadzone obliczenia pozwoliły na oszacowanie różnic w częstotliwościach drgań własnych badanego elementu w zależności od konfiguracji punktów wtrysku. Największą różnicę pomiędzy dwoma rozpatrywanymi wariantami zaobserwowano dla pierwszej częstotliwości drgań własnych, w tym przypadku względna różnica jest równa 19.6%. Częstotliwości drgań własnych dla wariantu z dwoma punktami wtrysku są bardziej zbliżone do przypadku losowego rozkładu włókien, największe względne różnice częstotliwości pomiędzy wspomnianym wariantem, a przyjętą losową orientacją włókien wynoszą: 6.2% dla czwartej oraz 3.9% dla pierwszej częstotliwości drgań własnych. Otrzymane wyniki nasuwają wniosek, że podczas estymowania efektywnych własności elementów wykonanych z materiałów kompozytowych w procesie wtrysku przyjęcie założenia izotropowego rozkładu orientacji włókien może prowadzić do dużych błędów. Zaprezentowana metoda obliczeń oraz wyniki dotyczą zachowania się materiału w zakresie liniowo-sprężystym, dalsze prace będą koncentrowały się na rozszerzeniu zaproponowanej metody

o uwzględnienie nieliniowych związków konstytutywnych oraz mechanizmów zniszczenia materiału. Ponadto w dalszych pracach należy walidować eksperymentalnie zaproponowany model numeryczny.

5. Literatura

1. Fu, S-Y., Lauke, B., Mai, Y-W. Science and engineering of short fibre reinforced polymer composites. Woodhead Publishing Limited (2009)
2. Hou, T-W. Microstructural design of fiber composites. Cambridge University Press (1992)
3. Advani, S.G, Sozer, E.M. Process modeling in composites manufacturing. New York, Basel: Marcel Dekker Inc. (2003)
4. Shaharuddin, S.I.S., Salit, M.S., Zainudin, E.S., A. *Review of the Effect of Molding Parameters on the Performance of Polymeric Composite Injection Molding*, Turkish J. Eng. Env. Sci, 30 (2006), s. 23 – 34
5. Bourmaud, A., Ausias, G., Lebrun, G., Tachon, M,-L., Baley, C., *Observation of the structure of a composite polypropylene/flax and damage mechanisms under stress*, Industrial Crops and Products 43(2013), s. 225–236
6. Ogierman, W., Kokot, G. A study on fiber orientation influence on the mechanical response of a short fiber composite structure. Acta Mechanica, 227 (2016), s. 173-183.
7. Kim, E.G., Park, J.K., Jo, S.H. A study on fiber orientation during the injection molding of fiber-reinforced polymeric composites (Comparison between image processing results and numerical simulation). Journal of Materials Processing Technology, 111 (2001), s. 225-232
8. Foss, P., Tseng, H-C., Snawerdt, J., Chang, Y-J., Yang, W-H., Hsu, C-H.: *Prediction of fiber orientation distribution in injection molded parts using Moldex3D simulation*. Polymer Composites, 35 (2014), s. 671-680
9. Advani, S.G, Tucker III, C.L.: The use of tensors to describe and predict fibre orientation in short fibre composites. Journal of Rheology, 31 (1987), s. 751-784
10. Eshelby J.D. *The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems*. Proceedings of the Royal Society of London, series A, 241 (1957), s. 76-396
11. Tucker III, C.L., Liang E. Stiffness prediction for unidirectional short-fibre composites; review and evaluation. Composites Science Technology, 59 (1999), s. 655-671
12. Mori, T., Tanaka, K. Average stress in the matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. Acta Metall. Mate., 21 (1973), s. 571–574

13. Benveniste, Y. A new approach to the application of Mori-Tanaka's theory in composite materials. *Mechanics of Materials*, 6 (1987), 147-157
14. Mura, T. *Micromechanics of defects in solids*. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers (1987)

Analiza częstotliwości drgań własnych elementów wykonanych z materiałów kompozytowych o niejednorodnym rozkładzie przestrzennym włókien

Streszczenie:

Artykuł poświęcony jest analizie wpływu orientacji przestrzennej włókien na częstotliwości drgań własnych przykładowego elementu. Szczególną uwagę zwrócono na przypadek niejednorodności orientacji włókien charakterystycznej dla elementów wykonywanych w procesie wtrysku. Przedstawiono procedurę numeryczną pozwalającą na rozwiązanie analizowanego problemu związaną z zastosowaniem metody uśredniania orientacji i homogenizacji. Zostały obliczone częstotliwości drgań własnych dla elementów wytworzonych z uwzględnieniem różnych konfiguracji punktów wtrysku. Zaproponowana metoda obliczeń powinna być walidowana eksperymentalnie w dalszych pracach.

Analysis of natural frequencies of composite elements with non-uniform spatial distribution of fibres

Abstract:

The paper is devoted to analysis of an influence of spatial orientation of fibres on natural frequencies of exemplary element. Special emphasis is put into case of non-uniform fibres distribution characteristic for elements manufactured by injection moulding. The paper presents numerical procedure proposed for solving this problem based on orientation averaging and homogenization. Natural frequencies of exemplary element were calculated for cases of different locations of injection points. Further work should be concerned with experimental validation of presented approach.

Magdalena Szindler

Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne z polielektrolitem

1. Wprowadzenie

Konwersja energii promieniowania elektromagnetycznego emitowanego przez Słońce na elektryczną odbywa się za pomocą urządzeń zwanych ogniwami fotowoltaicznymi. Pierwsze wydajne ($\eta = 6\%$) ogniwa fotowoltaiczne wykonano w Bell Laboratories w roku 1953 z krzemu krystalicznego, przez dyfuzję boru do krzemu typu n. Pięć lat później w Electronics Research and Development Laboratories w Belmar, New Jersey otrzymano ogniwa typu n-p. W roku 1960 stwierdzono w RCA Laboratories, że te ogniwa są znacznie bardziej odporne na działanie promieniowania kosmicznego niż ogniwa p-n, co spowodowało niezwykle intensywny rozwój badań ogniw krzemowych, celem ich zastosowania jako źródeł energii w statkach kosmicznych. W latach siedemdziesiątych, kiedy zaostrzył się kryzys energetyczny, zaczęto myśleć o zastosowaniu ogniw fotowoltaicznych również na Ziemi, co sprawiło, że prace związane z doskonaleniem technologii krzemowych ogniw fotowoltaicznych stały się jednym z najbardziej atrakcyjnych kierunków badań. Wysokie koszty produkcji nieorganicznych ogniw fotowoltaicznych zmusiły naukowców do poszukiwania tańszych metod konwersji energii słonecznej. Jednym z zaproponowanych rozwiązań są barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne [1-7].

2. Cel pracy

Celem niniejszego artykułu było przedstawienie aktualnego stanu wiedzy, w postaci zwięzłych informacji na temat barwnikowych ogniw słonecznych należących do III generacji urządzeń fotowoltaicznych. Szczególny nacisk położono na możliwość praktycznego wykorzystania w tych układach polimerów przewodzących jonowo zastępujących ciekły elektrolit.

3. Charakterystyka ogniw fotowoltaicznych

Współcześnie wyróżnia się cztery generacje ogniw fotowoltaicznych [5-10]:

- I generacja - oparte na krzemie mono- i polikrystalicznym, są ogniwami grubowarstwowymi (0,1-0,3mm). Zbudowane z półprzewodnika krzemowego, stanowiącego ośrodek absorbujący promienie słoneczne, który posiada złącze p-n. Ogniwa te stanowią ponad 90% wszystkich systemów fotowoltaicznych występujących na świecie, a ich sprawność laboratoryjna osiągnęła 25% dla monokrystalicznych i 20,4% dla polikrystalicznych.

- II generacja - ogniwa cienkowarstwowe o grubości od 1 do 4 μm , oparte na tellurku kadmu (CdTe), selenku miedziowo-indowym (CIGS) oraz krzemie amorficznym (a-Si). Stosowanie cienkich warstw pozwala oszczędzić materiał i obniżyć koszty produkcji, a wytworzone ogniwa charakteryzuje sprawność 21,5 dla CdTe, 21,7 dla CIGS i 13,4% dla a-Si.
- III generacja - oparte na związkach organicznych, w których nie ma typowego dla I i II generacji złącza p-n (należą do nich między innymi ogniwa organiczne (OPV), polimerowe i barwnikowe (DSSC lub DSC));
- IV generacja - działające w oparciu o nanocząstki będące kropkami kwantowymi (QDSC) o sprawności 9,9%.

3.1. Ogniwa fotowoltaiczne III generacji

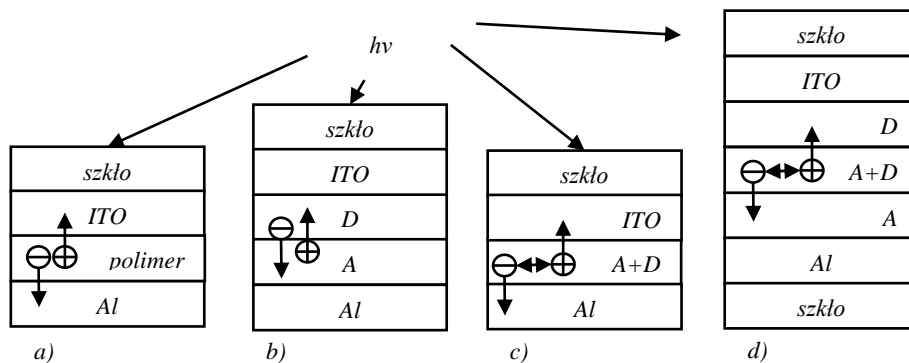
Rynek fotowoltaiczny zdominowany jest przez ogniwa I generacji, do produkcji których wymagane są wysokie nakłady energii. Okres zwrotu inwestycji w tego typu ogniwa wynosi dziesiątki lat, co blokuje stosowanie technologii fotowoltaicznych na szeroką skalę. Kluczowe stało się zatem poszukiwanie rozwiązań tańszych i wymagających znacznie mniej energii w czasie produkcji, do których można zaliczyć m.in. ogniwa III generacji. Konkurencyjność tych ogniw w stosunku do ich nieorganicznych odpowiedników wynika z niskich kosztów materiałów i łatwości ich otrzymywania oraz możliwości nanoszenia warstw na elastyczne podłoża bez konieczności stosowania wysokich temperatur [7-12].

Do ogniw tego typu zaliczyć można struktury fotowoltaiczne wykorzystujące materiał polimerowy jako warstwę przewodzącą. Wydajność takich ogniw sięga 6% a więc jest mniejsza niż ogniw nieorganicznych, co stanowi główny problem. Zaletami takiego ogniwa są natomiast lekkość, giętkość, nietoksyczność, częściowa przezroczystość i niska cena, co sprawia, że stanowią konkurencję dla ogniw konwencjonalnych. Materiałami stosowanymi w tych ogniwach mogą być również barwniki oraz kompozyty. Badania nad zwiększeniem sprawności organicznych ogniw fotowoltaicznych są nadal w fazie rozwoju ale już stanowią strefę zainteresowań i pokaźnych inwestycji wielu przedsiębiorstw jak również odbiorców indywidualnych [25]. Konstrukcja organicznych ogniw fotowoltaicznych może być różnorodna. Budowa takiego ogniwa charakteryzuje się płaską, warstwową strukturą, gdzie warstwa organiczna znajduje się pomiędzy dwoma elektrodami. Jedna elektroda musi być przezroczysta, tutaj zazwyczaj stosuje się tlenek indu i cyny (ITO). Druga elektroda jest nieprzezroczysta i wykonana jest zwykle z aluminium. Wyróżnia się następujące konstrukcje ogniw organicznych [10-17]:

- ogniwo jednowarstwowe (homozłącze) - jest to ogniwo o najprostszej budowie, gdzie warstwa organiczna jest ograniczona dwoma metalicznymi elektrodami. Nośniki ładunków przemieszczają się w tym samym materiale, zatem istnieje wysokie prawdopodobieństwo ich

rekombinacji. Ogniwa takie są mało wydajne, dlatego rzadko stosowane są w praktyce (rys. 1a),

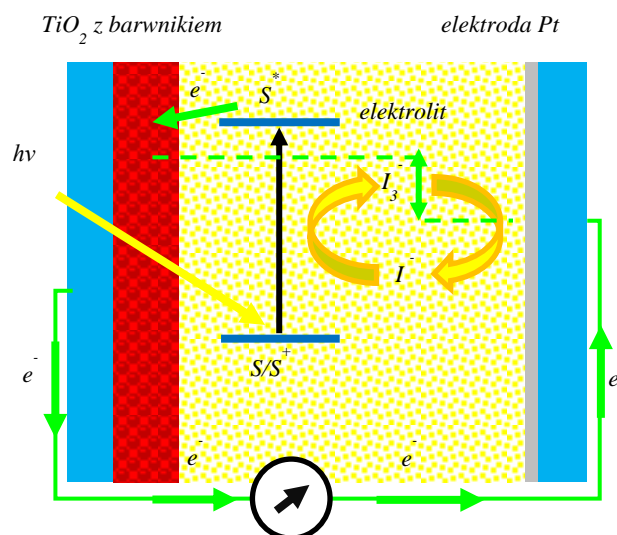
- ogniwo dwuwarstwowe (heterozłącze) - zastosowanie materiału organicznego jako donora oraz akceptora zwiększa efektywność dysocjacji ekscytonów. Dwie warstwy zamiast jednej zmniejszają ryzyko rekombinacji ładunków. Złącze D-A (donor-akceptor) jest wąskie, co powoduje, że tylko ekscytony powstałe w jego pobliżu mogą dotrzeć do złącza i dysocjować. W tego typu złączach często wykorzystuje się fuleren C_{60} jako akceptor (rys. 1b),
- ogniwo przestrzenne (heterozłącze) - objętościowe złącze składa się z materiału, będącego połączeniem donora i akceptora. Rozwiązanie to zwiększa obszar styku i ułatwia separację nośników ładunków (rys. 1c). Aby doszło do przepływu prądu donor musi mieć kontakt z warstwą ITO a akceptor z elektrodą aluminiową. W przeciwnym przypadku na styku materiałów powstaje bariera potencjału, która ogranicza przepływ ładunków,
- ogniwo wielowarstwowe (heterozłącze) - w budowie tego ogniwa wyróżnia się warstwę donorową, blendę donorowo-akceptorową oraz warstwę akceptorową (rys. 1d),
- ogniwo hybrydowe - stanowią połączenie materiałów organicznych i nieorganicznych, co zwiększa wydajność, przez uzupełniające się zalety obu typów materiałów - dobrą absorpcję promieniowania materiałów nieorganicznych i lekkość, łatwe formowanie, niski koszt i sprężystość materiałów organicznych.



Rysunek 1. Budowa organicznych fotoogniw [10-17]

3.2. Budowa i zasada działania barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego

Do ogniw III generacji należą również ogniwa barwnikowe w których nie mamy do czynienia z typowym złącze p-n, lecz z urządzeniem fotoelektrochemicznym. Ogniwa barwnikowe DSSC (z ang. Dye-sensitized solar cells) zostały opracowane przez Michaela Grätzel oraz Briana O'Regan w 1991 roku i od tamtej pory są intensywnie badane. Ogniwa fotowoltaiczne tego typu bazują na odwracalnym procesie fotochemicznym. Ogniwa DSSC znalazły uznanie ze względu na prostotę wytwarzania oraz długą żywotność. Istotną ich wadą jest jednak niska sprawność. Wydajność takich ogniw jest prawie o połowę mniejsza niż sprawność ogniw nieorganicznych. Każdy element ogniwa DSSC wpływa na wartość sprawności. Podczas konwersji energii słonecznej w energię elektryczną nie dochodzi do przemian chemicznych. Schemat budowy DSSC przedstawiono na rysunku 2 [13-18].



Rysunek 2. Schemat budowy i zasady działania barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego [13-18]

Zasada działania takiego ogniwa jest nieco odmienna od typowego fotoogniwa organicznego. Ogniwo barwnikowe zbudowane jest z dwóch szkieł z warstwą transparentnego przewodzącego tlenku TCO (ang. Transparent Conductive Oxide). Transparentne warstwy przewodzące powinny charakteryzować się przede wszystkim [6-9]:

- wysokim współczynnikiem przepuszczalności promieniowania elektromagnetycznego w zakresie światła widzialnego;
- wysoką przewodnością elektryczną;

- odpornością na zarysowania;
- elastycznością;
- jednorodnością i brakiem porowatości w całej objętości warstwy;
- dobrą przyczepnością do podłoża.

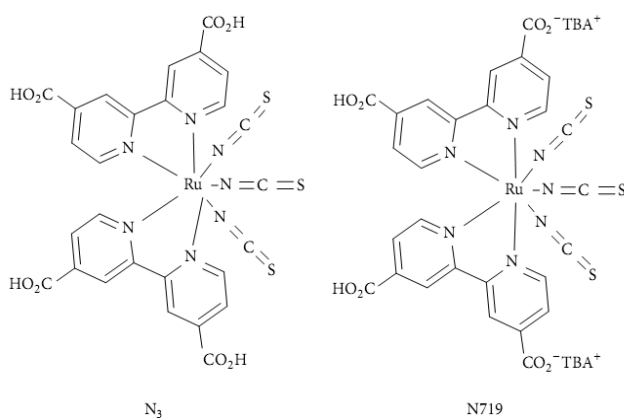
Powszechnie wykorzystywanym TCO w barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych jest tlenek indu domieszkowany cyną (z ang. Indium Tin Oxide - ITO). Warstwy te charakteryzują się bardzo dobrą przepuszczalnością światła widzialnego (> 85%) oraz niską rezystancją (10^{-4} Ωcm). Innym, powszechnie stosowanym materiałem na transparentne warstwy przewodzące jest tlenek cyny domieszkowany fosforem (FTO). Materiał ten ma własności zbliżone do popularnego ITO. Transparentność warstw FTO wynosi ok. 82%, a rezystancja zawiera się pomiędzy 4,0 a $6,0 \times 10^4$ Ωcm . Warstwy TCO stanowią elektrody ogniwa DSSC. Na powierzchni katody, zwanej fotoelektrodą, znajduje się warstwa półprzewodnika typu n o szerokiej przerwie energetycznej wykonana z dwuskładnikowe tlenku metalu takiego jak TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , CeO_2 lub trójskładnikowego jak SrTiO_3 i Zn_2SnO_4 . Biorąc pod uwagę strukturę elektronową wymienionych materiałów najlepszymi kandydatami do zastosowania w DSSC są TiO_2 , ZnO i Nb_2O_5 . Najlepsze wyniki uzyskano wykorzystując tlenek tytanu. Jest to najczęściej stosowany tlenek metalu w barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych. Szeroka przerwa energetyczna o wartości 3,2eV pozwala na absorbowanie promieniowania ultrafioletowego [8-14].

Zadaniem tlenku tytanu jest przekazywanie elektronu do zewnętrznego obwodu. Duże rozwinięcie powierzchni TiO_2 pozwala na zaadsorbowanie większej ilości barwnika i zwiększoną absorpcję światła tj. zwiększoną wydajność. Aby zwiększyć powierzchnię pochłaniania fotonów warstwa ta ma strukturę porowatą i nanokrystaliczną. Tlenek tytanu słabo przewodzi prąd ale w połączeniu z cząsteczkami barwnika organicznego zwiększa się jego przewodnictwo. Barwnik zwany jest inaczej sensybilizatorem, który pochłania fotony promieniowania słonecznego w zakresie 400÷700 nm. Cząstki substancji uczulającej powinny zawierać grupy funkcyjne, które umożliwią ich adsorpcję na powierzchni półprzewodnika. Istotnym wymogiem jest również aby poziom energetyczny stanu wzbudzonego barwnika był wyższy od poziomu przewodnictwa półprzewodnika by doszło do przekazania elektronu oraz aby wartość potencjału redoks była wysoka a stanu podstawowego niska, tak by mogło dojść do regeneracji sensybilizatora. Tak więc efektywny barwnik stosowany w ogniwach DSSC powinien charakteryzować się [8-11]:

- intensywną absorpcją w zakresie widzialnym (400-700nm),
- silną adsorpcją na powierzchni półprzewodnika,
- wysokim współczynnikiem ekstynkcji,
- stabilnością w formie utlenionej tak aby możliwa była jego regenerację przy udziale elektrolitu,

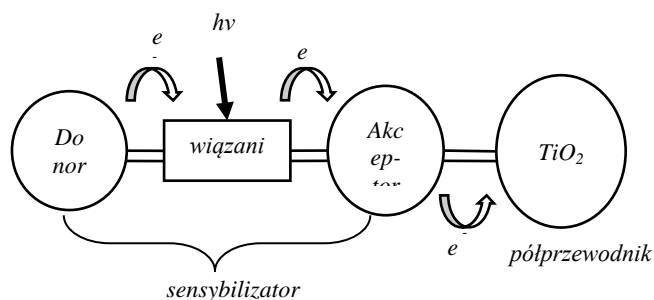
- wystarczającą stabilnością, która pozwala na jego regenerację przynajmniej 10^8 razy co z zgodnie z doniesieniami powinno wystarczyć na efektywną pracę ogniów przez 20 lat.

Najczęściej stosowane są metaloorganiczne związki, między innymi związki rutenu, osmu, miedzi. Przykłady przedstawiono na rysunku 3. Najczęściej stosowanymi barwnikami są związki rutenu w kolorze czerwonym lub czarnym. Pierwszy absorbuje światło w zakresie 400–800 nm a drugi absorbuje fale o długości do 900nm [10-18].



Rysunek 3. Komercyjne barwniki związku rutenu, N3 i N719, stosowane do uczulania tytanu na światło widzialne [17,18]

Drogie związki rutenu próbowano zastąpić syntetycznymi barwnikami, które nie zawierają w swojej strukturze cząsteczek metali. Jednak w parze z niskim kosztem materiałów szła również ich niska wydajność. Ogólny mechanizm konstrukcji elektrody pracującej zawierającej barwnik organiczny wolny od cząsteczek metali pokazano na rysunku 4. Podstawniki działające jako donory i akceptory są oddzielone skoniugowanym układem wiązań sprzężonych [11-15].



Rysunek 4. Ogólny mechanizm konstrukcji elektrody pracującej [12]

Alternatywą dla barwników syntetycznych są barwniki naturalne, które znajdują się w kwiatach, liściach czy owocach. Metodę ekstrakcji barwników zastosować można m.in w przypadku kwiatów takich jak rododendron, petunia, begonia, róża, fiołek czy nagietek. Pozyskiwanie barwników możliwe jest również z różnych owoców: malin, jagód czy mangostanu [9-14].

Elektrolit wypełniający powierzchnię między warstwą półprzewodnika a anodą to zwykle roztwór zawierający rozpuszczony jod w jodku potasu. Zadaniem elektrolitu jest przekazanie elektronu do utlenionego barwnika, tak by wrócił on do stanu podstawowego.

Konstrukcję barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego zamyka przeciwelektroda. Zadaniem przeciwelektrody jest gromadzenie elektronów napływających z zewnętrznego prądu oraz katalizowanie redukcji jonów w elektrolicie. Najczęściej stosowanym materiałem na przeciwelektrodę jest platyna. Pomimo tego, że platyna posiada wysoką aktywność katalityczną, jej niedobór w zasobach, wysoki koszt oraz możliwość korozji przez roztwór trójjodku wstrzymują jej wykorzystywanie na dużą skalę w przyszłości. Z tego względu poszukuje się alternatywnych materiałów o niskim koszcie, wysoką elektrochemiczną aktywnością oraz chemiczną stabilnością. Do tej pory jako przeciwelektroda zostały użyte: platyna, węgiel, konduktywne tworzywa sztuczne, CoS, WO₂, Mo₂C i WC [14,15].

Niedrogie oraz dostępne materiały węglowe jak czarny węgiel, grafit, nanorurki węglowe [6], fullereny oraz węgiel porowaty są alternatywnymi materiałami dla platyny ze względu na ich wysoką odporność korozyjną, wysoką reaktywność dla redukcji trójjodku oraz niski koszt. Pomimo tego, że wady w aktywności katalitycznej w porównaniu do platyny mogą być rekompensowane wzrastającą powierzchnią aktywną warstwy katalitycznej z wykorzystaniem porowatej struktury, sprawność konwersji jest wciąż mniejsza niż dla przeciwelektrod opartych na platynie [14-20].

Oprócz wymienionych technologii trzeciej generacji, istnieje wiele nowych koncepcji budowy ogniw słonecznych. Zakładają one np. wykorzystanie kropek kwantowych (QD - ang. quantum dots). Są to nanokryształki półprzewodnika o wielkości 1-20 nm. Badaniem kropek kwantowych naukowcy zajęli się w latach 70. ubiegłego wieku, słusznie sądząc, że umożliwią one skonstruowanie nowych urządzeń elektronicznych lub optycznych. Jednym z potencjalnych zastosowań kropek kwantowych może być użycie ich jako elementów absorbujących światło w wysokowydajnych ogniwach słonecznych. W National Renewable Energy Laboratory (NREL) skonstruowano ogniwo fotowoltaiczne z kropkami kwantowymi, które osiąga wysoką wartość napięcia otwartego obwodu. Ogniwa składają się z warstwy szkła, ITO, kropek siarczku ołowiu, fluorku litu oraz aluminium, tworzących złącze Schottky'ego. Przez zmianę rozmiaru kropek kwantowych można dostosować je do pochłaniania i emitowania światła o określonych długościach fali padającego promieniowania, co pozwala

zoptymalizować ich wydajność. W przyszłości ogniwa tego typu mogą osiągnąć wysokie sprawności przy niskich kosztach produkcji [17-20].

3.3. Polielektrolity

Pierwszym ciekłym elektrolitem zastosowanym w barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych był związek LiI/I_2 . Aktualnie najczęściej stosowanym i najbardziej efektywnym jest ciekły elektrolit bazujący na związku pary redoks jodek/trójjodek zawierający różnego rodzaju organiczne rozpuszczalniki takie jak acetonitryl (ACN), węgiel etylenowy (EC), 3-metoksypropionitryl (3-Me) i N-metylopirolidon (NMP). W DSSC stosuje się również ciecze jonowe, czyli substancje ciekłe składające się wyłącznie z jonów. Współcześnie mówiąc o cieczach jonowych mamy na myśli sole w stanie ciekłym, których temperatura topnienia nie przekracza 100°C . Coraz częściej stosuje się takie polimery jak PEBII (1-(4-etenylfenyl)metylo-3-butyloimidazol jodku) [11-34].

Wadą elektrolitu w stanie ciekłym jest możliwość jego odparowywania oraz wyciekania. Powoduje to znaczne obniżenie żywotności i sprawności barwnikowych ogniw fotowoltaicznych. W związku z powyższym nastąpiła intensyfikacja badań nad zastąpieniem ciekłego elektrolitu. Jednym z rozwiązań jest wykorzystanie materiału o przewodnictwie jonowym (z ang. Hole Transport Material - HTM). Pierwsze badania dotyczyły materiałów nieorganicznych takich jak CuI , CuBr , lub CuSCN . Jednak mimo dobrego przewodnictwa tych materiałów (10^{-2} S/cm) stabilność ogniw wykonanych przy ich użyciu jest bardzo słaba. Aktualnie poszukiwania następcy ciekłego elektrolitu zintensyfikowane są w kierunku opracowania organicznego materiału o przewodnictwie jonowym, najczęściej domieszkowanego solą. Materiały takie mogą być stosowane w postaci żelu lub cienkiej warstwy. W polielektrolitach żelowych funkcję matrycy pełnią materiały polimerowe takie jak: PEO (politlenek etylenowy), PAN (poliakrylonitryl), PAA (poliaryloamid), i PVDF-HFP (poli(fluorek winylidenu-co-heksa fluoropropyleń) a transport jonów wspomagany jest przez sole jodu lub litu z dodatkami. W postaci stałej najczęściej stosowane są PEO oraz PEOEDME (poli(tlenek etylenowy eter dimetylowy)). Najlepsze rezultaty odnotowano dla ogniwa wytworzonego z 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-metoksyfenylo-amino)-9,9'-spirobifluoreny (Spiro-MeOTAD) [29-48]. Przykłady zastosowania różnego rodzaju elektrolitów i ich wpływ na sprawność ogniw DSSC przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.

skład elektrolitu	postać elektrolitu	sprawność ogniwa η (%)	rok wydania publikacji	literatura
PEO-EC/PC-LiI/I ₂	żel	3,60	2002	[20]
PVdF-HFP-MPII	żel	5,30	2002	[21]

PEODME/MPII/I ₂ /SiO ₂	stała	4,50	2004	[22]
PEO-KI/I ₂	stała	0,01	2005	[23]
PEO-PPG-KI/I ₂	stała	3,84	2005	[23]
TEOS-PEG-LiI/I ₂ -C6DMII-TBP	żel	4,10	2006	[24]
PVdF-HFP-TiO ₂ -LiI/I ₂	żel	4,25	2006	[25]
PAN-co-S/NaI-I ₂ -TBP	żel	2,75	2006	[26]
PAA-PEG-NaI/I ₂ -TBP	żel	3,20	2007	[26]
PEO-co-BImI/I ₂ -SiO ₂	ciecz	5,25	2008	[27]
PVdF-HFP-TBAI/I ₂ -TBP	żel	3,71	2008	[28]
PVdF-HFP-SiO ₂ -TBAI/I ₂ -TBP	żel	5,97	2008	[28]
PVdF-HFP-EC/PC-LiI/I ₂ -C6DMII-TBP	żel	7,30	2008	[29]
Poli(VIm-co-PEO)-LiI/I ₂ -EC/PC	ciecz	7,60	2008	[30]
PNM4VPI-NMPI-KI/I ₂	ciecz	5,64	2008	[31]
PMMA-EC/PC/DMC-NaI/I ₂	żel	4,78	2008	[32]
PU-LiI/I ₂ -BImI-TBP	żel	6,10	2010	[33]
Poli(MVPI)/I ₂ -EMImDCN	ciecz	0,65	2010	[34]
PEBII	ciecz	5,93	2011	[35]
PBVImTFSI-LiI/I ₂ -PMII/EMITFSI-TBP	ciecz	4,40	2011	[36]
PEBII	ciecz	7,10	2012	[37]
PEBII-co-POEM	ciecz	4,50	2012	[38]
PEBII-co-POEM/MPII	ciecz	7,00	2012	[39]
PEOM-P4VPI-LiI/I ₂	ciecz	3,00	2012	[39]
spiro-OMeTAD	stała	7,20	2012	[40]
PEGMA:PEGDA-NaI/I ₂	żel	2,70	2013	[41]
PEGMA:BIPDA-NaI/I ₂	żel	2,11	2013	[41]
PEGMA:BIEDA-NaI/I ₂	żel	1,80	2013	[41]
PEGMA:DEGDMA-NaI/I ₂	żel	1,30	2013	[41]
BEMA:PEGMA-NaI/I ₂	żel	5,41	2013	[42]
PEGMA-PEGDA-Mg-MOF-NaI/I ₂	żel	4,80	2013	[43]
CM-celuloza/PEO-NaI/I ₂ -MPII-TBP	żel	5,18	2013	[44]
BEMA:PEGMA-MFC-MPII-NaI/I ₂	żel	7,03	2014	[45]
PVdF-HFP-EC/PC-NaI	żel	0,72	2014	[46]
SPE CM k-Karagen-NaI/I ₂ -EC	żel	2,06	2015	[47]
SPE CM k-Karagen /CM Celuloza-NH ₄ I/I ₂	żel	0,13	2015	[48]

4. Podsumowanie

Szeroka gama dostępnych materiałów organicznych i polimerowych oraz możliwość dużej modyfikacji ich własności to tylko niektóre z zalet dzięki którym są najczęściej badanymi materiałami do zastosowania w przyszłych barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych. Uzyskiwana coraz wyższa sprawność ogniw barwnikowych w połączeniu z ich prostotą wytwarzania i czynnikami ekonomicznymi, powoduje, że są to urządzenia które powoli stanowią konkurencję dla ogniw I i II generacji.

Literatura

1. B. O'Regana, M. Gratzel, *A low-cost high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*, Nature, 353 (1991) 737-740
2. Klugmann- Radziemska E. *Fotowoltaika w teorii i praktyce*, Wydawnictwo BTC, Legionowo 2010
3. Klugmann E., Klugmann- Radziemska E. *Alternatywne źródła energii, energetyka fotowoltaiczna*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1999
4. Krawiec F. *Odnawialne źródła energii w świetle globalnego kryzysu energetycznego - wybrane problemy*. Wydawnictwo Difin, Warszawa 2010
5. Fraas M. L., Partian D. L., *Solar Cells and Their Applications*, John Wiley & Sons, 2010
6. Wurfel P., *Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts*, John Wiley & Sons, 2009
7. McEvoy A., Markvart T., Castaner L., *Practical Handbook of Photovoltaics. Fundamentals and Applications*, Academic Press, 2012
8. Zdyb A., *Badania nad zwiększeniem wydajności barwnikowych ogniw słonecznych*, Politechnika Lubelska, Lublin 2012
9. L A Dobrzański, M M Szindler, M Szindler, A Dudek, K Krawiec, *The influence of natural and synthetic dyes on the absorbance of nanocrystalline TiO₂ used in dye sensitized solar cells*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 69, 2, (2015) s. 53-58
10. J.H. Yum, E. Baranof, S. Wenger, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel, *Panchromatic engineering for dye-sensitized solar cells*, Energy and Environmental Science 4 (2011) 842-857
11. M. Gratzel, *Dye sensitized solar cells*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 4, 2, 2003, s. 145-153
12. M.P. Antony i in., *Long-Range π -Conjugation in Phenothiazine-containing Donor-Acceptor Dyes for Application in Dye-Sensitized Solar Cells*, ChemSusChem 8, 22, (2015) s. 3859-3868
13. G. Jastrzębska, *Ogniwa słoneczne. Budowa, technologia i zastosowanie*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 2013
14. L.A. Dobrzański, M. Szindler, *Sol gel TiO₂ antireflection coatings for silicon solar cells*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 52 (2012) 7-14

15. Y. Ohama, D. van Gemert, *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee*, Springer Science & Business Media, 2011
16. Kokorin A., *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*, InTech, 2011
17. Byranvand M. M., Kharat N. A., Badeiei A., Bazargan M.M., *Electron transfer in dye – sensitized solar cells*, Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials, nr 4, 2012, s. 49 – 57
18. A .Mishra, M.K.R. .Fischer, i in., *Metal-Free organic dyes for dye-sensitized solar cells: from structure: property relationships to design rules*, Angewandte Chemie International Edition, 48 (2009) 2474–2499
19. Ruhle S., Shalom M., Zaban A., *Quantum – Dot – Sensitized Solar Cells*, ChemPhysChem, nr 11 (2010), s. 2290-2304
20. Y. Ren, Z. Zhang, S. Fang, M. Yang, S. Cai, *Application of PEO based gel network polymer electrolytes in dye-sensitized photoelectrochemical cells*, Solar Energy Mater. Sol. Cells, 71 (2) (2002), s. 253-259
21. P. Wang, S.M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel, *High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on ionic liquid polymer gel electrolyte*, Chem. Commun. (2002), s. 2972-2973
22. J.H. Kim, M.S. Kang, Y.J. Kim, J. Won, N.G. Park, Y.S. Kang, *Dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on composite polymer electrolytes containing fumed silica nanoparticles*, Chem. Commun., 14 (2004), s. 1662-1663
23. M.S. Kang, J.H. Kim, Y.J. Kim, J. Won, N.G. Park, Y.S. Kang, *Dye-sensitized solar cells based on composite solid polymer electrolytes*, Chem. Commun., 7 (2005), s. 889-891
24. . Joseph, K.M. Son, R. Vittal, W. Lee, K.-J. Kim, *Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells with siloxane poly(ethylene glycol) hybrid gel electrolyte*, Semicond. Sci. Technol., 21 (5) (2006), s. 697-701
25. K.M. Kim, N.-G. Park, M.G. Kang, K.S. Ryu, S.H. Chang, *Effect of TiO₂ inclusion in the poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-based polymer electrolyte of dye-sensitized solar cell*, Bull. Korean Chem. Soc., 27 (2006), s. 322-324
26. Z. Lan, J. Wu, D. Wang, S. Hao, J. Lin, Y. Huang, *Quasi-solid state dye-sensitized solar cells based on gel polymer electrolyte with poly (acrylonitrile-co-styrene)/NaI+I₂*, Solar Energy, 80 (11) (2006), s. 1483-1488
27. Z. Lan, J. Wu, J. Lin, M. Huang, *Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells with a novel efficient absorbent for liquid electrolyte based on PAA-PEG hybrid*, Journal Power Sources, 164 (2) (2007), s. 921-925
28. K.M. Lee, V. Suryanarayanan, K.C. Ho, *A photo-physical and electrochemical impedance spectroscopy study on the quasi-solid state dye-sensitized solar cells based on poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)*, Journal Power Sources, 185 (2) (2008), s. 1605-1612
29. A.S. Priya, A. Subramania, Y.S. Jung, K.J. Kim, *High-performance quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on an electrospun PVdF–HFP membrane electrolyte*, Langmuir, 24 (17) (2008), s. 9816-9819
30. M. Wang, Y. Lin, X. Zhou, X. Xiao, L. Yang, S. Feng, X. Li, *Solidification of liquid electrolyte with imidazole polymers for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells*, Mater. Chem. Phys., 107 (1) (2008), s. 61-66

31. J. Wu, S. Hao, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, T. Sato, *An all-solid-state dye-sensitized solar cell-based poly (N-alkyl-4-vinyl-pyridine iodide) electrolyte with efficiency of 5.64%*, J. Am. Chem. Soc., 130 (35) (2008), s. 11568-11569
32. H. Yang, M. Huang, J. Wu, Z. Lan, S. Hao, J. Lin, *The polymer gel electrolyte based on poly (methyl methacrylate) and its application in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells*, Mater. Chem. Phys., 110 (1) (2008), s. 38-42
33. Y.L. Lee, C.L. Chen, L.W. Chong, C.H. Chen, Y.F. Liu, C.F. Chi, *A platinum counter electrode with high electrochemical activity and high transparency for dye-sensitized solar cells*, Electrochem. Commun., 12 (11) (2010), s. 1662-1665
34. P.K. Singh, B. Bhattacharya, R.K. Nagarale, S.P. Pandey, K.W. Kim, H.W. Rhee, *Ionic liquid doped poly (N-methyl 4-vinylpyridine iodide) solid polymer electrolyte for dye-sensitized solar cell*, Synth. Met., 160 (9) (2010), s. 950-954
35. W.S. Chi, J.K. Koh, S.H. Ahn, J.S. Shin, H. Ahn, D.Y. Ryu, J.H. Kim, *Highly efficient I²-free solid-state dye-sensitized solar cells fabricated with polymerized ionic liquid and graft copolymer-directed mesoporous film*, Electrochem. Commun., 13 (12) (2011), s. 1349-1352
36. J. Zhao, X. Shen, F. Yan, L. Qiu, S. Lee, B. Sun, *Solvent-free ionic liquid/poly (ionic liquid) electrolytes for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells*, J. Mater. Chem., 21 (20) (2011), s. 7326-7330
37. S.H. Ahn, W.S. Chi, J.T. Park, J.K. Koh, D.K. Roh, J.H. Kim, *Direct assembly of preformed nanoparticles and graft copolymer for the fabrication of micrometer-thick, organized TiO₂ films: high efficiency solid-state dye-sensitized solar cells*, Adv. Mater., 24 (4) (2012), s. 519-522
38. W.S. Chi, S.H. Ahn, H. Jeon, Y.G. Shul, J.H. Kim, *Rubbery copolymer electrolytes containing polymerized ionic liquid for dye-sensitized solar cells*, J. Solid State Electrochem., 16 (2012), s. 3037-3043
39. J.A. Seo, J.K. Koh, K.B. Lee, S.W. Kang, J.H. Kim, *Poly (oxyethylene methacrylate)-poly (4-vinyl pyridine) comb-like polymer electrolytes for solid-state dye-sensitized solar cells*, J. Solid State Electrochem., 16 (2) (2012), s. 513-520
40. Chih-Yu Hsu, Yung-Chung Chen, Ryan Yeh-Yung Lin, Kuo-Chuan Hob i Jiann T. Lin, *Solid-state dye-sensitized solar cells based on spirofluorene (spiro-OMeTAD) and arylamines as hole transporting materials*, Physical Chemistry Chemical Physics, 14, 2012, 14099-14109
41. F. Bella, E.D. Ozzello, S. Bianco, R. Bongiovanni, *Photo-polymerization of acrylic/methacrylic gel-polymer electrolyte membranes for dye-sensitized solar cells*, Chem. Eng. J., 225 (2013), s. 873-879
42. F. Bella, D. Pugliese, J.R. Nair, A. Sacco, S. Bianco, C. Gerbaldi, C. Barolo, R. Bongiovanni, *A UV-crosslinked polymer electrolyte membrane for quasi-solid dye-sensitized solar cells with excellent efficiency and durability*, Phys. Chem. Chem. Phys., 15 (11) (2013), s. 3706-3711
43. F. Bella, R. Bongiovanni, R.S. Kumar, M.A. Kulandainathan, A.M. Stephan, *Light cured networks containing metal organic frameworks as efficient and durable polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells*, Journal Material Chemical A, 1 (32) (2013), s. 9033-9036
44. F. Bella, J.R. Nair, C. Gerbaldi, *Towards green, efficient and durable quasi-solid dye-sensitized solar cells integrated with a cellulose-based gel-polymer electrolyte*

- optimized by a chemometric DoE approach*, RSC Adv., 3 (36) (2013), s. 15993-16001
45. F. Bella, E.D. Ozzello, A. Sacco, S. Bianco, R. Bongiovanni, *Polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells prepared by photopolymerization of PEG-based oligomers*, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (6) (2014), s. 3036-3045
46. M.M. Noor, M.H. Buraidah, M.A. Careem, S.R. Majid, A.K. Arof, *An optimized poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-NaI gel polymer electrolyte and its application in natural dye sensitized solar cells*, Electrochimica Acta, 121 (2014), s. 159-167
47. F. Bella, N.N. Mobarak, F.N. Jumaah, A. Ahmad, *From seaweeds to biopolymeric electrolytes for third generation solar cells: an intriguing approach*, Electrochimica Acta, 151 (2015), s. 306-311
48. Rudhzhiah S., Ahmad A., Ishak A., Mohamed N.S., *Biopolymer electrolytes based on blend of kappa-carrageenan and cellulose derivatives for potential application in DSSC*, Electrochimica Acta, 175 (2015), s. 162-168

Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne z polielektrolitem

Streszczenie

W artykule przedstawiono aktualny stan wiedzy, w postaci zwięzłych informacji na temat barwnikowych ogniw słonecznych. Ogniwa te należą do III generacji urządzeń fotowoltaicznych. W porównaniu do tradycyjnych ogniw (I i II generacji), charakteryzują się przede wszystkim niskim kosztem i prostotą wytwarzania. Szczególny nacisk położono na możliwość praktycznego wykorzystania w tych układach polimerów przewodzących jonowo zastępujących ciekły elektrolit. Na podstawie dokonanego przeglądu literatury omówiono szeroką gamę dostępnych materiałów organicznych i polimerowych oraz możliwość modyfikacji ich własności. Jest to szczególnie istotne z uwagi na uzyskiwaną sprawność barwnikowych ogniw fotowoltaicznych. Z danych literaturowych wynika, iż najlepsze rezultaty odnotowano dla ogniw z polielektrolitem wytworzonym z spiro-OMeTAD oraz PVdF-HFP-EC/PC-LiI/I₂-C6DMII-TBP, a także Poli(VIm-co-PEO)-LiI/I₂-EC/PC, o sprawnościach powyżej 7%.

Dye sensitized solar cells with polyelectrolyte

Abstract

The article presents the current state of knowledge in the form of concise information on dye solar cells. These cells belong to the third generation of photovoltaic devices. As compared to conventional cells (first and second generation), they are mainly characterized by low cost and simplicity of manufacture. Particular emphasis was placed on the possibility of practical use in these systems, the ion-conductive polymers to replace the liquid electrolyte. Based on review of the literature discussed a wide range of available organic and polymer materials and the ability to modify their properties. This is particularly important due to the obtainable efficiency of the dye photovoltaic cells. From the literature data indicates that the best results were recorded for the solar cells prepared with polyelectrolyte from spiro-OMeTAD and PVdF-HFP-EC/PC-LiI/I₂-C6DMII-TBP, as well as poly(VIm-co-PEO)-LiI/I₂-EC/PC, having efficiencies greater than 7%.

P. Snopiński¹, T. Tański¹, W. Matysiak¹, Ł. Krzemiński¹, M. Wiśniowski¹

Struktura i własności stopu aluminium z magnezem po procesie przeciskania przez kanał kątowy (ECAP)

1. Wstęp

Ciągle rosnące wymagania stawiane nowo opracowanym materiałom wymuszają na producentach doskonalenia procesów ich wytwarzania tak by uzyskać możliwie najkorzystniejszą kombinację własności mechanicznych – wysoką wytrzymałość oraz plastyczność.

Sz szczególnie interesujące, ze względu na unikatowe własności wytrzymałościowe stały się w ostatnich latach materiały o strukturze silnie rozdrobionej. Niestety, wzrost wytrzymałości związany ze zwiększeniem powierzchni granic ziarn skutkuje jednocześnie obniżeniem własności plastycznych. Z tej przyczyny istotnemu ograniczeniu ulega obszar zastosowań tych materiałów [1÷4].

Istnieje wiele metod wytwarzania materiałów o strukturze ultradrobnoziarnistej czy też nanokrystalicznej. Jednakże w ostatnich latach największą popularność zyskała metoda przeciskania przez kanał kątowy, którą z powodzeniem zastosowano do rozdrobienia ziarna w stopach aluminium ze skali mikrometrycznej do nanometrycznej. Przeciskanie przez kanał kątowy jest jedną z wielu technik wykorzystywanych do produkcji materiałów o strukturze ultra-drobnoziarnistej i nanostrukturalnej zaliczanych do procesów “top down”. W metodzie tej próbka o przekroju kwadratowym, prostokątnym lub cylindrycznym poddana jest działaniu silnego odkształcenia plastycznego poprzez wielokrotne wyciskanie z wykorzystaniem specjalnego trzpienia oraz matrycy składającej się z dwóch identycznych kanałów. Wzrost własności wytrzymałościowych oraz rozdrobienie ziarna spowodowane jest działaniem naprężeń ścinających w obszarze zagięcia kanału. Metoda ta umożliwia wytwarzanie materiałów bez zmiany geometrii wsadu, co odróżnia ją od klasycznych metod przeróbki plastycznej.

Zastosowanie metody ECAP pozwala w sposób kontrolowany i korzystny na zmianę własności szerokiej gamy materiałów metalowych [5÷11].

W pracy przedstawiono badania nad dwuskładnikowym stopem aluminium z magnezem w stanie po obróbce cieplnej, który poddano intensywnemu odkształceniu plastycznemu z wykorzystaniem metody przeciskania przez kanał kątowy. Analizę mikrostruktury przeprowadzono w oparciu o dane uzyskane z mikroskopu świetlnego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego.

W celu określenia wpływu dużego odkształcenia plastycznego na własności mechaniczne wykonano badania twardości oraz statyczną próbę rozciągania.

2. Materiał do badań

Jako materiał wyjściowy do badań wykorzystano dwuskładnikowy stop aluminium z magnezem AlMg3 o składzie chemicznym podanym w Tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny odlewniczego stopu aluminium EN AC 51100

Mg	Fe	Si	Cu	Ti	Al
2.86	0.07	0.07	0.01	0.01	reszta

Źródło: Opracowanie własne

Optymalizację warunków obróbki cieplnej tj. temperatury oraz czasu wygrzewania w trakcie przesycania i sztucznego starzenia przeprowadzono w oparciu o próby twardości obejmujące w sumie kilkadziesiąt możliwych kombinacji [11] natomiast warunki obróbki cieplnej wykorzystane w artykule przedstawia tabela 2. Próbki do procesu ECAP zostały wykonane metodą obróbki skrawaniem z wlewka. Cylindryczne próbki o średnicy 20 mm i długości 90 mm poddano cyklicznemu przeciskaniu przez matrycę o kącie wewnętrznym Φ wynoszącym 120°. Eksperyment prowadzono w temperaturze ze stałą szybkością odkształcenia 2 mm/s. W celu ograniczenia tarcia podczas procesu, próbki pokryto cienką warstwą smaru.

Tabela 2. Warunki obróbki cieplnej

Przesycanie		Sztuczne starzenie	
Temperatura °C	Czas [h]	Temperatura °C	Czas [h]
580	8	160	8

Źródło: Opracowanie własne

Badania metalograficzne wykonano na próbkach inkludowanych w żywicach termoutwardzalnych. Po zainkludowaniu próbki szlifowano na szlifierko-polerce firmy Struers (LaboPol – 5) na papierach o gradacji 500-1200. Następnie próbki poddano polerowaniu mechanicznemu przy użyciu zawiesiny diamentowej o zmniejszającej się wielkości cząsteczek diamentu.

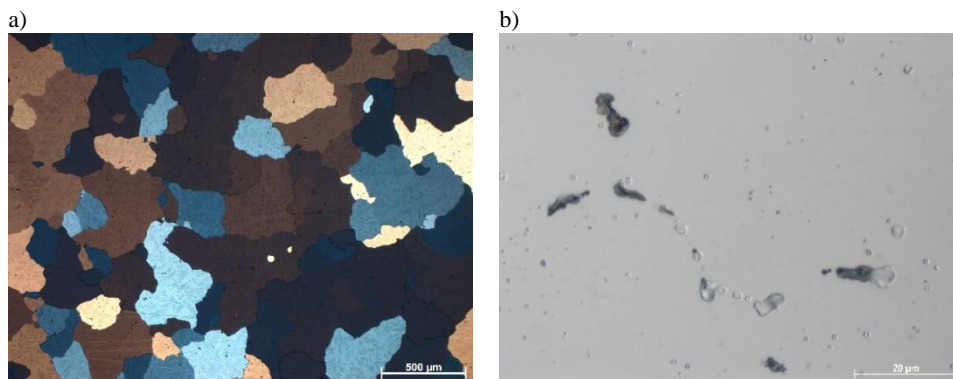
W celu ujawnienia szczegółów mikrostruktury próbki poddano trawieniu. Mikrostrukturę stopu przed i po odkształceniu obserwowano wykorzystując mikroskop świetlny Axio Observer Image Analyser stosując obserwację w polu jasnym, ciemnym oraz wykorzystując światło spolaryzowane. Badania twardości metodą Vickersa wykonano na przekroju poprzecznym próbek używając twardościomierza Future-Tech FM-ARS. Czas indentacji wynosił 15s a obciążenie 300 g. Statyczną próbę rozciągania wykonano w temperaturze

pokojujowej korzystając z uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej ZWICK Z/100. Badania wytrzymałości na rozciąganie przeprowadzono zgodnie z normą DIN EN ISO 6892-1.

3. Wyniki badań

3.1 Struktura

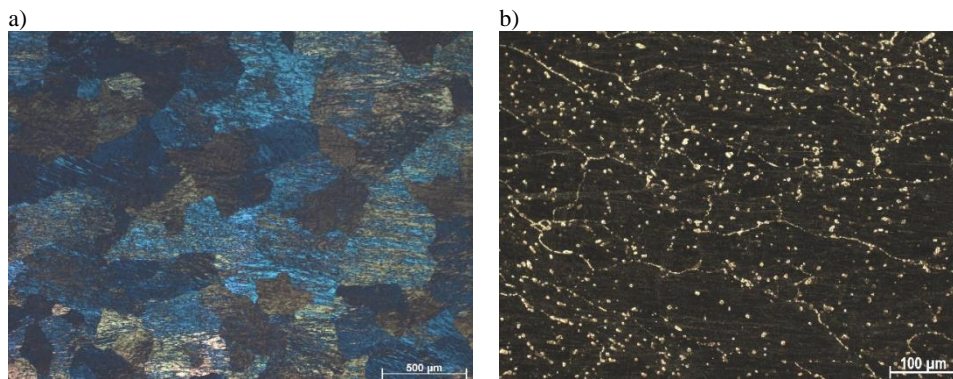
Reprezentatywny obraz struktury stopu AlMg3 po procesie utwardzania wydzieleniowego przedstawiono na rysunku 1a. Obserwacja w świetle spolaryzowanym pozwala stwierdzić że poszczególne ziarna badanego materiału polikrystalicznego charakteryzują się przypadkową orientacją krystalograficzną i mają rozmiar od kilkudziesięciu mikrometrów do <1mm. Rysunek 1b przedstawia strukturę stopu AlMg3 po obróbce cieplnej obserwowaną w jasnym polu widzenia. Można zauważyć, że wydzielena wtórna faza β -Al₃Mg₂ o nieregularnym kształcie umiejscowione są głównie na granicach ziarn a ich rozmiar nie przekracza kilkunastu mikrometrów.



Rysunek 1. Struktura stopu AlMg3 po procesie utwardzania wydzieleniowego a) obserwacja w świetle spolaryzowanym, b) obserwacja w jasnym polu widzenia, [opracowanie własne]

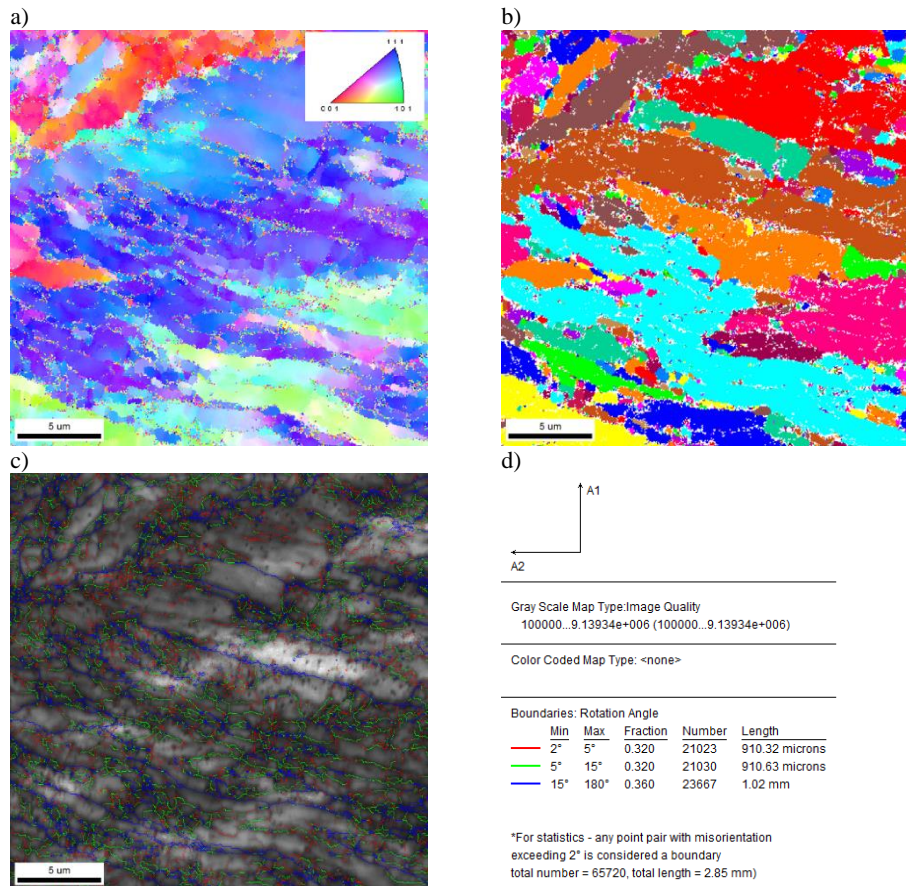
Rysunki 2a-b przedstawiają zmianę struktury stopu AlMg3 w stanie po utwardzaniu wydzieleniowym (na przekroju X – w kierunku wyciskania) poddanego procesowi ECAP od 4 do 6 cykli z wykorzystaniem drogi odkształcenia B_c polegającej na obrocie próbki o 90 stopni względem osi wzdłużnej pomiędzy poszczególnymi przepustami. Na przedstawionych obrazach mikrostruktury można zaobserwować, że rozmiar poszczególnych ziarn stopu po odkształceniu plastycznym nie uległ zmianie a poszczególne ziarna uległy wydłużeniu w wyniku oddziaływania pasm ścinania. Można

również zaobserwować, że odkształcenie plastyczne ma wpływ na granice ziarn, których długość oraz nieregularność wzrasta.



Rysunek 2. Struktura stopu AlMg3 po procesie ECAP a) 4 cykle przeciskania, b) 6 cykli przeciskania, [opracowanie własne]

Analiza struktury stopu AlMg3 po sześciu cyklach procesu ECAP wykonana z wykorzystaniem metody EBSD (Rys. 3a-b) umożliwia jej dokładniejszą analizę, ponadto dostarcza informacji o ziarnach, których kąt dezorientacji jest mniejszy niż 5° . Na podstawie analizy otrzymanych wyników można stwierdzić, że mikrostruktura stopu po sześciu cyklach procesu ECAP charakteryzuje się pasmowością a poszczególne ziarna są wydłużone w kierunku płaszczyzn ścinania. Można również zaobserwować, że poza ziarnami o rozmiarze przekraczającym $20 \mu\text{m}$, występują ziarna których wielkość jest w zakresie nanometrycznym. Pozwala to na stwierdzenie, że formowanie się ultradrobnaziarnistej struktury następuje w miejscu gdzie koncentracja oraz interakcja pasm ścinania jest największa. Rysunek 3c przedstawia obraz struktury wraz z zaznaczonymi kątami dezorientacji granic ziarn, natomiast na rysunku 3d przedstawiono wyniki analizy ilościowej. Analiza otrzymanych wyników pozwala stwierdzić, że największy udział objętościowy mają granice o kącie dezorientacji mniejszym niż 15° .



Rysunek 3. Mapy EBSD stopu AlMg3 poddanego 6 cyklom procesu ecap (a-b), granice ziarn (c), wyniki analizy ilościowej(d), [opracowanie własne]

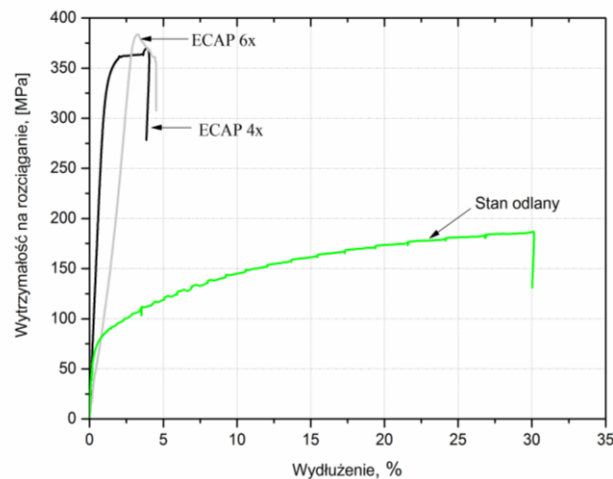
3.2 Własności mechaniczne

Wpływ rodzaju obróbki na twardość stopu AlMg3 przedstawiono w tabeli 3. Na podstawie analizy otrzymanych wyników można stwierdzić, że utwardzanie wydzieleniowe ma wpływ na własności mechaniczne, powodując wzrost twardości o 40% w porównaniu do stanu odlanego. Oczekuje się również iż w wyniku obróbki cieplnej wzrasta podatność na obróbkę plastyczną dzięki rozpuszczaniu się fazy β oraz zanikowi segregacji dendrytycznej. Obróbka plastyczna dodatkowo wpływa na wzrost twardości materiału, jednakże różnica twardości stopu po czterech i sześciu cyklach jest znikoma. Podobną zależność można zaobserwować analizując krzywe rozciągania przedstawione na rysunku 4. Istotny wzrost wytrzymałości na rozciąganie następuje już po czterech cyklach procesu ECAP. Dalsze odkształcanie skutkuje tylko niewielkim wzrostem własności mechanicznych.

Tabela 3. Wyniki pomiarów twardości metodą Vickersa

Stan odlany	Obrobiony cieplnie	ECAP 4x	ECAP 6x
47 HV _{0,03}	65 HV _{0,03}	124 HV _{0,03}	126 HV _{0,03}

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 4. Krzywe rozciągania stopu AlMg3 po procesie ECAP porównane do stanu odlanego, [opracowanie własne]

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

Początkowa gruboziarnista struktura obrobionego cieplnie stopu AlMg3 uległa zniekształceniu w wyniku oddziaływania pasm poślizgu i ścinania. Obserwacja z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej nie dostarczyła wystarczającej ilości informacji o strukturze odkształconego stopu.

Wykonanie analizy EBSD pozwoliło na udowodnienie iż możliwe jest uzyskanie rozdrobnienia ziaren do wielkości nanometrycznej, jednakże ze względu na niski kąt dezorientacji ustalenie ich dokładnego rozmiaru jest obarczone dużym błędem.

Proces przeciskania przez kanał kątowy połączony z obróbką cieplną ma znaczący wpływ na własności mechaniczne stopu AlMg3. Udowodniono, że nawet po czterech cyklach procesu ECAP możliwe jest uzyskanie 90% wzrostu wytrzymałości na rozciąganie w porównaniu do stanu odlanego. Wzrost własności mechanicznych związany jest z akumulacją odkształcenia spowodowaną intensywnym odkształceniem plastycznym. Akumulacja odkształcenia powoduje wzrost ilości defektów struktury, które zmieniają strukturę powodując jej rozdrobnienie. Zmniejszenie rozmiaru ziarna powiązane jest z własnościami mechanicznymi poprzez relację Halla-Petcha (mniejszy rozmiar ziarna skutkuje wzrostem własności).

Literatura

1. Estrin, Y., & Vinogradov, A. 2013. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science. *Acta Materialia*, 61(3), pp. 782-817
2. Khalaj G., Khalaj M.J., Nazari A., 2012. Microstructure and hot deformation of AlMg6 alloy produced by equal-channel angular pressing, *Materials Science and Engineering A*, 542, pp. 15-20,
3. Komarasamy M., Mishra R.S., 2014. Serration behaviour and shear band characteristics during tensile deformation of an ultrafine-grained 5024 Al. alloys, *Materials Science & Engineering A*, 616, pp. 189-195,
4. Liu M., Jiang T., Xie X., Liu Q., Li X., Roven H. J., 2014. Microstructure evolution and dislocation configurations in nanostructured Al.-Mg alloys processed by high pressure torsion, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24, pp. 3848-3857,
5. Valiev R.Z., 2004. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties, *Nature Materials*, 3(8), pp. 511–516.
6. Valiev, R. Z. ,Langdon T. G., 2006. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement, *Progress in Materials Science*, 51(7), pp. 881–981
7. Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V. 2000, Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, *Progress Material Science*, 45(2), pp. 103–189.
8. Kapoor R., Chakravarty J.K., 2007, Deformation behaviour of an ultrafine-grained Al.-Mg alloy produced by equal-channel angular pressing, *Acta Materialia*, 55, pp. 5408-5418,
9. Lee J.Ch., Lee S.H., Kim S.W., Hwang D.Y., Shin D.H., Lee S.W., 2010, The thermal behaviour of aluminium 5083 alloys deformed by equal channel angular pressing, *Thermochimica Acta*, 499, pp. 100-105,
10. Haghayeghi R., Kapranos P., 2014, An investigation on work hardening of Al.-1%Mg processed by Equal Channel Angular Pressing, *Materials Letters*, 129, pp. 182-184,
11. Tański T., Snopiński P., Pakieła W., Borek W., Rusz S., 2016. Structure and properties of AlMg alloys after combination of ECAP and post-ECAP aging, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 16, pp. 325–334

Struktura i własności stopu aluminium z magnezem po procesie przeciskania przez kanał kątowy (ECAP)

Streszczenie

Przeciskanie przez kanał kątowy (ang. Equal Channel Angular Pressing - ECAP) jest jedną z najpopularniejszych metody wykorzystywanych do wytwarzania materiałów o strukturze silnie rozdrobionej. W artykule przedstawiono badania nad zastosowaniem metody ECAP do kształtowania struktury stopu AlMg3. Materiałem wyjściowym były próbki wycięte z wlewka poddane uprzednio obróbce cieplnej (utwardzaniu wydzieleniowemu). Proces przeciskania przez kanał kątowy przeprowadzono w temperaturze pokojowej wykonując sześć cykli wykorzystując schemat odkształcenia B_c. Analizę struktury wykonano w oparciu o dane uzyskane z mikroskopu świetlnego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego. W celu analizy wpływu intensywnego odkształcenia plastycznego na własności mechaniczne badanego stopu aluminium wykonano pomiary twardości oraz statyczną próbę rozciągania.

Structure and properties of aluminium magnesium alloy after equal channel angular pressing proces (ECAP)

Abstract

Equal Channel Angular Pressing is the one of the most popular method used for manufacturing materials with fine grained structure. The paper presents research on the application of ECAP method to the forming of AlMg3 aluminium alloy microstructure. The samples for the ECAP process were premachined from an ingot and subjected to the precipitation treatment before plastic deformation. The ECAP process was carried out at room temperature by performing six cycles using B_c route. Structure analysis was performer based on the data obtained from light microscope and scanning electron microscopy. To analyze the effect of the intensive plastic deformation on the mechanical properties of the tested alloy, hardness measurements and static tensile tests were performed.

Artur Szymański¹

Wyzwania w eksperymentalnych badaniach uszczelnień labiryntowych maszyn wirnikowych

1. Wprowadzenie

Nowe wymagania nałożone na producentów silników lotniczych i stacjonarnych turbin gazowych zakładają zmniejszenie emisji zanieczyszczeń oraz większą niezawodność, bezpieczeństwo i komfort użytkownika. Konstruktorzy i naukowcy od lat 50-tych XX w. wdrażają nowe rozwiązania, aby spełnić te wymagania.

Od tego czasu, w dzisiejszych maszynach można zaobserwować ponad 50% spadek zużycia paliwa na jednostkę mocy w stosunku do silników skonstruowanych w latach 40 XX wieku [1]. W ciągu ostatnich trzech dekad nastąpił ponad trzykrotny wzrost zapotrzebowania na paliwa lotnicze [1]. Przy obecnych trendach, przyjmuje się iż sprzedaż w sektorze lotniczym wzrośnie dziesięciokrotnie do roku 2050, głównie ze względu na postęp w tej dziedzinie w krajach rozwijających się. Takie szacunki podkreślają wagę doskonalenia silników lotniczych w odniesieniu do ich efektywności i ekologii, ponieważ każda, nawet drobna optymalizacja przynosi znaczne oszczędności w skali globalnej. Jednym ze sposobów poprawy tych wskaźników jest optymalizacja warunków pracy uszczelnień turbin gazowych. Rodzaj zastosowanego uszczelnienia ma wpływ nie tylko na wielkość przecieku, ale również na tendencje występowania drgań wirnika, zużycie paliwa przez silnik, rozkład temperatury w poszczególnych stopniach, spadek mocy silnika w czasie eksploatacji, jak również ryzyko wystąpienia zjawiska pełzania. Przykładem mogą być tutaj badania prowadzone przez [3]. Wskazują one, że wzrost przecieku w uszczelnieniu stopnia turbiny gazowej z 3% do 4,5% głównego strumienia masy (względny 50% wzrost), pociąga za sobą wzrost temperatury na wylocie turbiny o 15 ° C. To z kolei zmniejsza trwałość całego zespołu o około 30%, ze względu na ryzyko występowania pełzania [3].

Straty nieszczelności w maszynach wirnikowych są jednym z najważniejszych elementów strat. Ujmują one całość przecieków ze względu na rozkład ciśnienia w urządzeniu (sprężarka, turbina, pompa). Przepływając przez szczelinę, medium nie wykonuje pracy. Ponadto, staje się źródłem dodatkowych strat związanych z mieszaniem się czynnika z głównego strumienia o odmiennych parametrach. Mieszanie się strug powoduje również zaburzenie

¹artur.szymanski@polsl.pl, Zakład Maszyn Przepływowych i Technologii Energetycznych, Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska w Gliwicach.

poła przepływu, który jest źródłem strat w kolejnych stopniach łopatkowych. Kluczem do efektywnej i bezpiecznej eksploatacji maszyn wirnikowych jest zachowanie odpowiednich odstępów między współpracującymi elementami. Im większy jest odstęp pomiędzy elementami działającymi w różnych ciśnieniach, tym wyższy jest przeciek, a zatem mniejsza wydajność. Przeciek ma również wpływ na rozkład ciśnienia w następnym stopniu. W turbinach gazowych, lotniczych czy stacjonarnych znajduje się ponad 50 miejsc, które występują uszczelnienia, ale najistotniejsze są:

- miejsca, gdzie wał wystaje poza obudowę,
- wierzchołki stopni turbinowych bądź sprężających - prześwit pomiędzy bandażem a obudową,
- szczeliny pomiędzy wirnikiem a tarczą kierowniczą - w przypadku turbiny akcyjnej o konstrukcji tarczowej
- luzy pomiędzy wałem a stopniami kierowniczymi - w przypadku turbin reakcyjnych o konstrukcji bębnowej
- obszary pomiędzy wałem a ostatnim stopniem sprężarki

Wiele rodzajów uszczelnień jest stosowanych w maszynach wirnikowych. Ze względu na ich budowę, mogą być podzielone na uszczelnienia bezstykowe i stykowe. W bezstykowych obecny jest luz między elementami.

Omawiane tutaj uszczelnienia labiryntowe zaliczają się do bezstykowych. Ze względu na ich bardzo prostą konstrukcję, i szereg zalet są najczęstszym rodzajem uszczelnień stosowanych w maszynach wirnikowych. Ich główną wadą jest duży w stosunku do innych rozwiązań przeciek. Strukturalnie, są wykonane z serii pierścieni, tworząc szereg szczelin i jam. Są one wykorzystywane nie tylko w turbinach parowych i gazowych, ale także w pompach, wentylatorach, sprężarkach i łożyskach. Składają się one od 2 do nawet 11 ostrzy. Rysunek 2 przedstawia strukturę uszczelnienia labiryntowego z dwoma ukośnymi ostrzami.

Badania eksperymentalne związane z przepływem przez uszczelnienia turbin są przedmiotem zainteresowań wielu ośrodków badawczych. Doświadczenia koncentrują się w większości na modelach stacjonarnych, w których ruch labiryntu w stosunku do obudowy jest pominięty [5] Badania eksperymentalne [6], wskazują iż takie uproszczenie jest poprawne, jeśli prędkość osiowa przepływu przez uszczelnienie labiryntowe jest większa niż prędkość obwodowa wirnika – wówczas spełniony jest warunek $u/c_{AX} < 1$, a wyniki otrzymane na stanowisku nieruchomym mogą z powodzeniem być wykorzystane dla konfiguracji wirujących. Niemniej jednak, gdy prędkość obwodowa jest większa od składowej osiowej a warunek $u/c_{AX} < 1$ nie jest spełniony, występuje spadek przepływu masowego w porównaniu do modelu stacjonarnego.

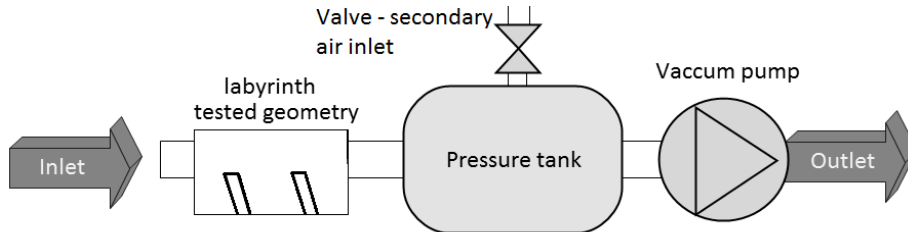
W doświadczeniach [7, 8, 9] analizowano przeciek przez uszczelnienia, oraz rozkład ciśnienia i temperatury wzdłuż struktury uszczelnienia. Parametry te pozwoliły na określenie rozkładu współczynnika strat.

W prezentowanych pracach dwa rodzaje systemów zasilających stanowiska znalazły zastosowanie – ciśnieniowy i próżniowy. We wszystkich przypadkach autorzy podkreślają znaczenie pomiaru wielkości badanego luzu jako parametru z największym wpływem na niepewność pomiaru

W opisywanych badaniach zastosowano zasilanie próżniowe stanowiska, powietrzem o parametrach otoczenia. Badana architektura była nieruchoma, i liniowa – reprezentowała wymiary osiowe w skali 1:1. Badana struktura zachowuje wszystkie wymiary ostrzy, szczeliny i kąty takie same jak w rzeczywistym uszczelnieniu, stosowanym w praktyce. W artykule tym przedstawiono wyzwania w badaniach eksperymentalnych przeprowadzonych na własnym stacjonarnym stanowisku badawczym w Instytucie Maszyn i Urządzeń Energetycznych w Politechnice Śląskiej. Celem badań była ocena wpływu szczeliny i stosunku ciśnienia na przeciek i wielkość niepewności pomiarowej dla badanej struktury.

2. Materiały i metody

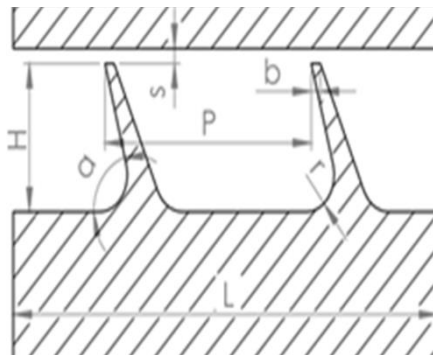
Dla celów badań eksperymentalnych, zastosowano powietrzną instalację próżniową powietrza w IMiUE, Pol. Śl. Instalacja składa się z dmuchawy Roots'a o maksymalnej wydajności (10 Nm³/min), przy ciśnieniu roboczym zapewniającym krytyczny stosunek ciśnienia. Całkowita objętość rurociągu i zbiornika ciśnieniowego wynosi około 3.5 m³, co jest znaczną wartością w porównaniu z oczekiwanymi przepływami. Taka objętość zapewnia tłumienie wahań ciśnienia zapewniając stabilny rozkład ciśnienia na wylocie w stanowisku badawczym. Średnica rurociągu to DN100, co zapewnia niskie straty ciśnienia i prędkości przepływu. Rys.1 przedstawia schemat instalacji. Powietrze jest zasysane z otoczenia poprzez rurę o 4 m długości, co sprawia, że możliwe jest stworzenie odpowiednich warunków do pomiaru przepływu masowego na wlocie do stanowiska, następnie wpływa do komory badawczej. Następnie powietrze przepływa do zbiornika ciśnieniowego. Z drugiej strony zbiornika, powietrze wtórne zasysane jest z otoczenia przez zawór dławiący DN50. Zawór pozwala na regulację ciśnienia wewnątrz zbiornika. Zawory są sterowane przez siłownik elektryczny, który pozwala na dokładne i powtarzalne ustalenie kąta otwarcia, który posiada możliwość zdalnej regulacji. Następnie powietrze przepływa przez dmuchawę Roots'a, do otoczenia.



Rysunek 1. Schemat próżniowej instalacji badawczej zastosowanej do badań uszczelnień labiryntowych [opracowanie własne].

2.1. Stanowisko badawcze

W celu eksperymentalnego określenia zachowania uszczelnień labiryntowych, zaprojektowano i wykonano stanowisko badawcze. Badana struktura uszczelnienia jest nieruchoma, i liniowa (krzywizny i prędkość obrotowa modelu zostały pominięte). Przekrój przez badaną strukturę przedstawiono na rysunku 2. Szerokość labiryntu jest ponad 200 razy większa niż wielkość badanych luzów, co eliminuje wpływ warstwy przyściennej na główny strumień. Wartości względne najważniejszych wymiarów $H / B = 12,5$, $P / b = 23,2$, $L / b = 47,5$, $r / b = 1,875$, $s / b = 0,75 - 1,25$.



Rysunek 2. Badana geometria uszczelnienia labiryntowego.

2.2. System pomiarowy

Układ pomiarowy zastosowany w prezentowanych badaniach jest podzielony na dwa podsystemy. Pierwszym z nich jest podsystem pomiarowy instalacji próżniowej. Kontroluje on warunki dmuchawy oraz dostarcza informacji takich jak temperatura łożysk, prędkość obrotowa silnika napędzającego dmuchawę, ciśnienie wewnątrz rurociągu i zbiornika oraz temperatury powietrza

wylotowego. Umożliwia on również zdalne sterowanie zaworami. Ten podsystem ma kluczowe znaczenie dla bezpiecznej i ekologicznej eksploatacji instalacji. Drugi podsystem jest ściśle związany ze stanowiskiem badawczym. Pozwala na pomiar prędkości powietrza wlotowego - za pomocą termoanemometru o dokładności poniżej 2% wartości mierzonej, różnicy ciśnień, ciśnienia statycznego za pomocą przetworników ciśnienia PC28 z dokładnością rzędu ± 256 Pa i temperatury za pomocą termopary J – TTP-TKB z dokładnością do $0,5^\circ$ C na 100° C. Wymagane szczeliny oceniano przy użyciu znormalizowanych szczelinomierzy, z dokładnością $\pm 0,01$ mm. Elementy wykonawcze i proces akwizycji danych zarządzany jest przez własną aplikację wykonaną w środowisku LabView. Do obróbki i interpretacji wyników pobieranych jest ok 1000 próbek, co odpowiada 90 sekundom pomiaru. Taka ilość pomiarów wystarczy, aby dokonać oceny pracy w stanie ustalonym.

3. Analiza wyników

W rozdziale tym, przedstawiono algorytm analizy wyników pomiarowych. Skupiono się na gruntownej analizie bezwymiarowych wskaźników przepływu, określonych w funkcji stosunku ciśnienia. Stosunek ciśnienia jest określony jako stosunek całkowitego ciśnienia wlotowego do ciśnienia statycznego mierzonego w punkcie za uszczelnieniem. Stosunek ciśnienia opisany jest równaniem :

$$\pi = \frac{p_0}{p_s} \quad (1)$$

Analizując możliwości ograniczania przecieku badanej struktury uszczelnienia, dość szybko okazuje się iż wartość przepływu masowego jako wskaźnika do oceny i porównania jest niewystarczająca. Zależy ona bowiem nie tylko od samej architektury uszczelnienia, lecz również od wlotowych parametrów całkowitych, które to ze względu na specyfikę działania instalacji są zmienne w czasie. W związku z tym posłużono się często spotykanymi w literaturze bezwymiarowymi wskaźnikami przepływu [10]. Pozwalają one na porównanie przecieku różnych struktur, o odmiennych kształtach oraz wymiarach przy różnych parametrach czynnika. Pierwszym z nich jest współczynnik wydatku, C_D (ang. Discharge coefficient) definiowany jako stosunek strumienia masowego przepływającego przez model uszczelnienia do przepływu masowego jaki występuje w przypadku przepływu przez idealną izentropową dyszę o takim samym polu powierzchni.

$$C_D = \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{id}} \quad (2)$$

Gdzie przepływ w warunkach doskonałych jest definiowany jako:

$$\dot{m}_{id} = \frac{p_{0,in} A}{\sqrt{T_{0,in}}} \sqrt{\frac{2\kappa}{R(\kappa-1)} \left[\left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{2}{\kappa}} - \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa}} \right]} \quad (3)$$

Gdzie p_{0in} to ciśnienie spoczynkowe na wlocie (tutaj otoczenia), A – pole powierzchni nad szczeliną, T_{0in} to temperatura spoczynkowa na wlocie (tutaj otoczenia), κ – wykładnik izentropy, R – indywidualna stała gazowa

Kolejnym stosowanym wskaźnikiem jest funkcja przepływu Ψ , definiowana jako strumień masowy odniesiony do pola przepływu (tutaj iloczyn wysokości badanej szczeliny i szerokości stanowiska) i parametrów spoczynkowych na wlocie:

$$\Psi = \frac{\dot{m} \cdot \sqrt{T_{0,in}}}{A \cdot p_{0,in}} \quad (4)$$

Dodatkowo, w celu oceny charakteru przepływu w modelu uszczelnienia labiryntowego zastosowano parametr funkcji przepływu w warunkach doskonałych. Wskazuje ona maksymalny przepływ jaki jest możliwy do osiągnięcia dla danego czynnika i stosunku ciśnienia.

$$\Psi_{ideal} = \sqrt{\frac{2\kappa}{R(\kappa-1)} \left[\left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{2}{\kappa}} - \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa}} \right]} \quad (5)$$

Wartość strumienia masowego \dot{m} , mierzonego w rurze dolotowej do stanowiska, określana była na podstawie średniej prędkości w środku kanału.

W związku z tym, zależność do wyznaczenia jego wartości miała następującą postać:

$$\dot{m} = v \cdot \frac{p_0}{R \cdot T_0} \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad (6)$$

Aby poprawnie wyznaczyć niepewność pomiarową, należy ją odnieść nie tylko do bezwzględnego strumienia masowego, lecz również do wymienionych powyżej wskaźników. W tym celu zastosowano metodę różniczki zupełnej, pozwalającą obliczyć maksymalną niepewność pomiaru, będącą składową wielu pomiarów pośrednich. Poniżej przedstawiono metodę wyznaczania złożonej niepewności pomiarowej dla jednej serii pomiarowej, przy pomocy metody różniczki zupełnej.

3.1. Niepewność pomiarowa funkcji przepływu ψ

Przy uwzględnieniu zależności (6), funkcja przepływu Ψ przyjmuje postać:

$$\Psi = \frac{\dot{m} \cdot \sqrt{T_{0,in}}}{A \cdot p_{0,in}} = \frac{v \cdot \pi \cdot d^2}{4 \cdot R \cdot s \cdot l \cdot \sqrt{T_0}} \quad (7)$$

Wówczas niepewność pomiarowa funkcji przepływu Ψ wyznaczana metodą różniczki zupełnej opisana jest następującym wzorem:

$$\Delta\Psi = \left| \frac{\partial\Psi}{\partial v} \right| \cdot \Delta v + \left| \frac{\partial\Psi}{\partial d} \right| \cdot \Delta d + \left| \frac{\partial\Psi}{\partial s} \right| \cdot \Delta s + \left| \frac{\partial\Psi}{\partial l} \right| \cdot \Delta l + \left| \frac{\partial\Psi}{\partial T_0} \right| \cdot \Delta T_0 \quad (8)$$

3.2. Niepewność pomiarowa stosunku ciśnienia i współczynnika przepływu C_D

Kolejnym ważnym aspektem jest wyznaczenie niepewności pomiaru stosunku ciśnienia, przy którym pracuje uszczelnienia. Wartość posłuży do obliczeń niepewności pomiarowej współczynnika przepływu C_D . Stosunek ciśnienia definiowany jest jako

$$\pi = \frac{p_0}{p_s} \quad (9)$$

Wówczas zależność do obliczenia niepewności pomiarowej przyjmie postać

$$\Delta\pi = \left| \frac{\partial\pi}{\partial p_0} \right| \cdot \Delta p_0 + \left| \frac{\partial\pi}{\partial p_s} \right| \cdot \Delta p_s \quad (10)$$

Uwzględniając zależność (6) w celu obliczenia współczynnika przepływu C_D (2) otrzymano:

$$C_D = \frac{v \cdot \pi \cdot d^2}{4 \cdot R \cdot s \cdot l \cdot \sqrt{T_0} \sqrt{\frac{2\kappa}{R(\kappa-1)} \left[\left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{2}{\kappa}} - \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa}} \right]}} \quad (11)$$

Niepewność pomiarowa C_D wyznaczona metodą różniczki zupełnej przyjmie wówczas postać:

$$\Delta C_D = \left| \frac{\partial C_D}{\partial v} \right| \cdot \Delta v + \left| \frac{\partial C_D}{\partial d} \right| \cdot \Delta d + \left| \frac{\partial C_D}{\partial s} \right| \cdot \Delta s + \left| \frac{\partial C_D}{\partial l} \right| \cdot \Delta l + \left| \frac{\partial C_D}{\partial T_0} \right| \cdot \Delta T_0 + \left| \frac{\partial C_D}{\partial \pi} \right| \cdot \Delta \pi \quad (12)$$

3.3. Analiza składników niepewności pomiarowych

Poniżej przedstawiono analizę jaki jest udział poszczególnych składników niepewności pomiarowej dla różnych serii.

Udział niepewności pomiarowej wyznaczenia prędkości przepływu w rurociągu dolotowym:

$$U_{\Delta v} = \frac{\left| \frac{\partial C_D}{\partial v} \right| \cdot \Delta v}{\Delta C_D} \cdot 100\% \quad (13)$$

Udział niepewności pomiarowej wyznaczenia średnicy rurociągu w miejscu pomiaru prędkości przepływu:

$$U_{\Delta d} = \frac{\left| \frac{\partial C_D}{\partial d} \right| \cdot \Delta d}{\Delta C_D} \cdot 100\% \quad (14)$$

Udział niepewności pomiarowej wyznaczenia szczeliny pomiędzy wierzchołkiem zęba a górną ścianą:

$$U_{\Delta s} = \frac{\left| \frac{\partial C_D}{\partial s} \right| \cdot \Delta s}{\Delta C_D} \cdot 100\% \quad (15)$$

Udział niepewności pomiarowej wyznaczenia szerokości badanej szczeliny:

$$U_{\Delta l} = \frac{\left| \frac{\partial C_D}{\partial l} \right| \cdot \Delta l}{\Delta C_D} \cdot 100\% \quad (16)$$

Udział niepewności pomiarowej wyznaczania wlotowej temperatury całkowitej:

$$U_{\Delta T_0} = \frac{\left| \frac{\partial C_D}{\partial T_0} \right| \cdot \Delta T_0}{\Delta C_D} \cdot 100\% \quad (17)$$

Udział niepewności pomiarowej wyznaczania stosunku ciśnienia:

$$U_{\Delta \pi} = \frac{\left| \frac{\partial C_D}{\partial \pi} \right| \cdot \Delta \pi}{\Delta C_D} \cdot 100\% \quad (18)$$

Wartości wskazanych powyżej niepewności systematycznych przedstawiono w tabeli 1. Wynikają one zarówno z klasy zastosowanych czujników pomiarowych, jak również z charakteru zjawiska i wcześniej obliczonych niepewności.

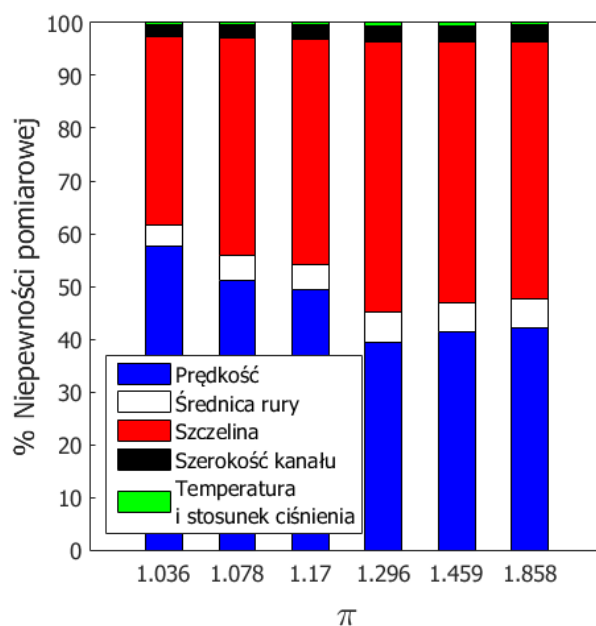
Tabela 1. Wartości niepewności systematycznych, przyjętych do wyznaczenia niepewności pomiarowych

	Nagłówki
Δv	Odchylenie standardowe otrzymane na podstawie pomiaru
Δd	0.1 mm
Δs	0.01 mm
Δl	0.5 mm
ΔT_0	0.1 K
Δp_0	10 Pa
Δp_s	256 Pa
$\Delta \pi$	Wartość niepewności policzona na podstawie zależności (10)

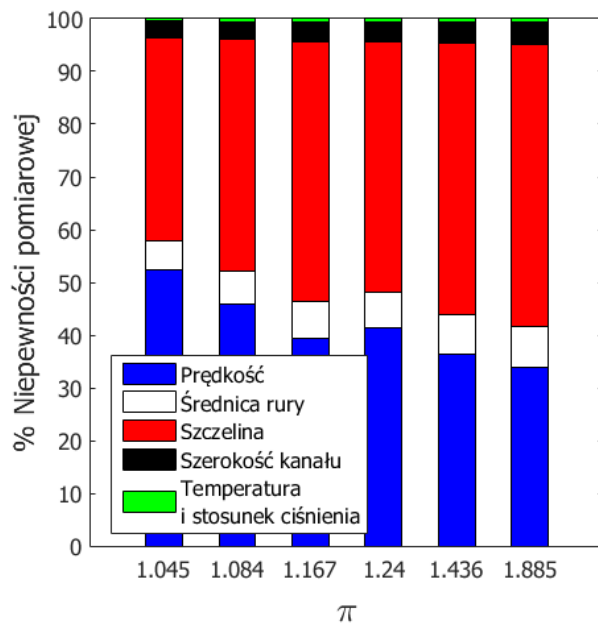
Źródło: Opracowanie własne

Poniżej, na rysunkach 3-5 przedstawiono wyniki obliczenia udziału poszczególnych składników niepewności pomiarowych, dla uszczelnienia gładkiego przy szczelinach $s/b = 0.75 - 1.25$, przy sześciu różnych stosunkach ciśnienia. Zauważyć można bardzo niski, a wręcz pomijalny udział wyznaczenia niepewności temperatury całkowitej i stosunku ciśnienia. W przypadku każdej szczeliny, udział prędkości malał wraz ze wzrostem stosunku ciśnienia. Spowodowane jest to wzrostem prędkości, na podstawie której wyznaczono ten parametr. Przy wyższych prędkościach przepływ jest bardziej stabilny, a jego wahania są niższe. W każdym przypadku zauważalny jest wysoki udział dokładności wyznaczania szczeliny. Jej pomiar odbywa się za pomocą szczelinomierzy o dokładności wykonania 0.01mm. Stąd też bardzo istotnym

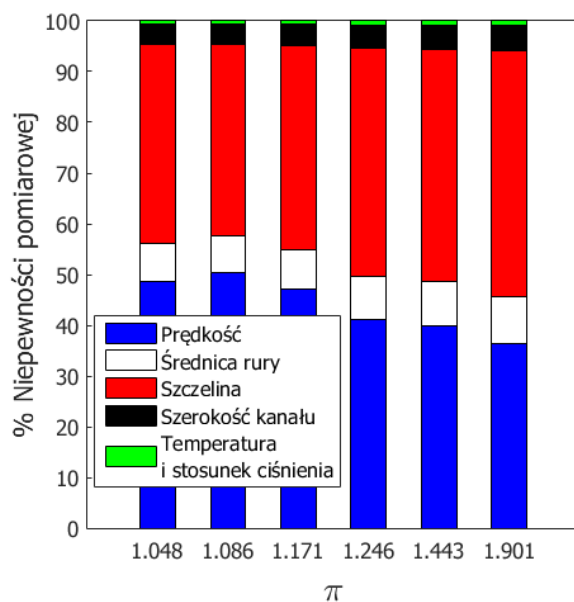
jest aby szczelinę mierzyć z najwyższą możliwą dokładnością. Udział dokładności pomiaru średnicy rury w miejscu pomiaru oraz szerokości szczeliny wzrasta wraz z rozmiarem szczeliny, jednakże nigdy nie przekracza 10% wskazanej niepewności. W tym podrozdziale, w zależnościach (1.25 – 1.3) przedstawiono metodę obliczeń dla współczynnika wydatku CD (wzór --). Jednakże analiza składników niepewności pomiarowych funkcji przepływu Ψ wykazała iż poszczególne ich wartości są sobie równe – np. udział niepewności wynikającej z prędkości jest taki sam dla CD i Ψ .



Rysunek 3. Struktura niepewności pomiarowej dla szczeliny $s/b = 0.75$



Rysunek 4. Struktura niepewności pomiarowej dla szczeliny s/b = 0.9375



Rysunek 5. Struktura niepewności pomiarowej dla szczeliny s/b = 1.25

3.4. Oszacowanie wskaźników przepływowych

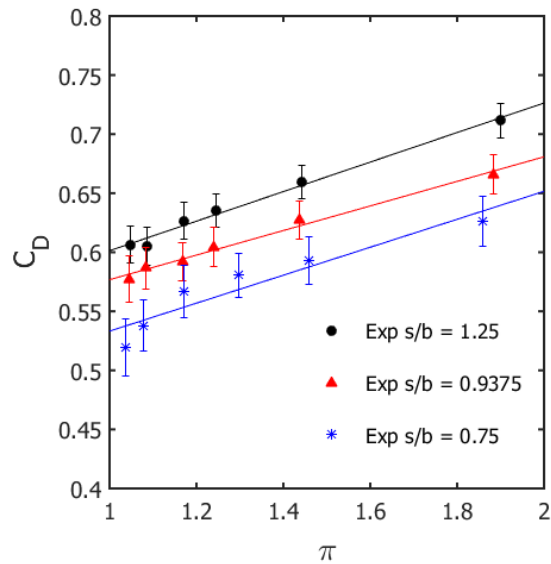
W tym podrozdziale przedstawiono charakterystyki bezwymiarowych parametrów przepływu - współczynnik wydatku C_D , funkcję przepływu Ψ oraz funkcję przepływu dla idealnych parametrów Ψ_{ideal} , opisanych przez równania (2-5). Wspomniane wyniki wykazują wysoką powtarzalność uzyskiwanych wyników dla wymienionych wartości szczeliny. Zaznaczone wartości niepewności pomiarowej oceniano za pomocą metody różniczki zupełnej, opisaną w poprzedniej sekcji. Istotnym jest, iż że każdy pomiar był poprzedzony demontażem i montażem uszczelnienia, co było związane z ustawieniem szczeliny. Średnia niepewność pomiaru nie przekracza 2,5% C_D lub Ψ dla szczeliny $s / B = 1,25$, 3,5% dla $S / b = 0.9375$ i 4,5% dla $S / B = 0,75$. Współczynnik wydatku C_D , jak również wartości Ψ wzrastały w funkcji stosunku ciśnienia. Dla większych szczelin, uzyskano wyższe wskaźniki przepływu. Jest to wynikiem wyższego przepływu masowego przez szczelinę, oraz mniejszych strat.

4. Wnioski

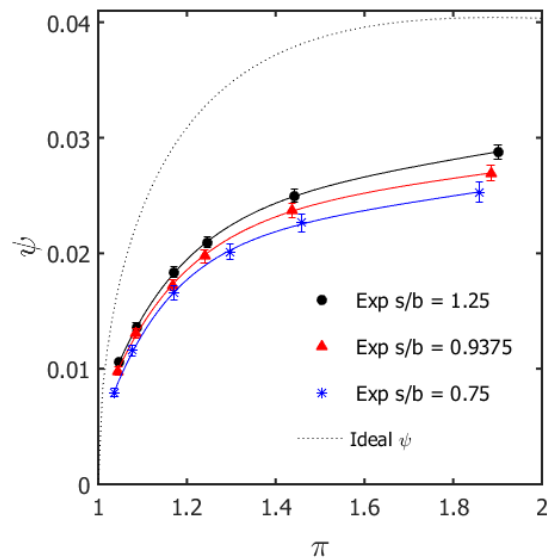
W artykule tym, dokonano opisu instalacji oraz stanowiska doświadczalnego dla badań przepływów przez uszczelnienia labiryntowe o różnych architekturach dla zastosowań w maszynach wirnikowych. Wraz z charakterystyką instalacji badawczej, przedstawiono system pomiarowy oraz metodologię wyznaczania niepewności pomiarowej. Przedstawiono wyniki pomiarowe jednego typu uszczelnienia dla różnych wielkości szczelin. Na podstawie zaprezentowanych wyników pomiaru i obliczeń, można wysnuć następujące wnioski:

- Analiza niepewności pomiarowej wskazała iż najważniejszymi czynnikami mającymi wpływ na przedstawione wskaźniki jest niepewność związana z pomiarem prędkości oraz wielkości badanej szczeliny. Te dwa parametry miały największy udział w całościowej wartości niepewności.
- Średnia wartość niepewności pomiarowej mieściła się w zakresie 2 – 4.5%, w zależności od wielkości szczeliny. Wartość ta, jest niska w porównaniu z wielkościami niepewności przedstawianymi w badaniach literaturowych.
- Przedstawiona analiza pokazała iż wskaźniki przepływu silnie zależą od wielkości szczeliny oraz od stosunku ciśnienia. W zależności od wybranego wskaźnika, charakter ten miał przebieg liniowy, bądź też potęgowy.

Dalsze prace skupią się na analizach przepływowych CFD, pomiarze ciśnienia statycznego wzdłuż struktury uszczelnienia, oraz dalszych badaniach innych struktur uszczelnienia labiryntowego.



Rysunek 6. Współczynnik wydatku w funkcji stosunku ciśnienia, dla szczelin s/b 0.75 – 1.25.



Rysunek 7. Funkcja przepływu w funkcji stosunku ciśnienia, dla szczelin s/b 0.75 – 1.25.

Literatura (Styl: Literatura)

1. B. M. Steinetz, R. C. Hendricks and J. Munson, 1999. Advanced Seal Technology Role in Meeting Next Generation Turbine Engine Goals, AC/322(AVT)TP/9RTO, Paper RTO-MP-8.
2. U.S. Energy Information Administration, 2014. Annual Energy Outlook with projections to 2040.
3. R. C. Hendricks, B. M. Steinz and M. J. Braun, 2004. Turbomachine Sealing and Secondary Flows
4. Part 1—Review of Sealing Performance, Customer, Engine Designer, and Research Issues, NASA/TM—2004-211991/PART1.
5. R. Paolio, S. Moore, D. Cloud and J. A. Glahn, 2007. Impact of Rotational Speed on the Discharge Characteristic of Stepped Labyrinth Seals. Proceedings of the ASME Turbo Expo 2007 Power for Land, Sea and Air.
6. J. Denecke, K. Dullenkopf, S. Wittig and H. Bauer, 2005. Experimental Investigation of the Total Temperature Increase and Swirl Development in Rotating Labyrinth Seals, Proceedings of the ASME Turbo Expo 2005 Power for Land, Sea and Air, GT2005-68677.
7. D. Massini, B. Facchini, M. Micio, C. Bianchini, A. Ceccherini and L. Innocenti, 2014. Analysis of flat plate honeycomb seals aerodynamic losses: effects of clearance, in 68th Conference of the Italian Thermal Machines Engineering Association, ATI2013, Energy Procedia 45.
8. L. Doerr, 1985. Modellmessungen und Berechnungen zum Durchflussverhalten von Durchblicklabirynthen unter Berücksichtigung der Übertragbarkeit, PhD thesis, Institut für Thermische Stromungsmaschinen, Universität Karlsruhe (TH).
9. E. Braun, K. Dullenkopf and H. J. Bauer, 2012. Optimization of Labyrinth Seal Performance Combining Experimental, Numerical and Data Mining Methods, ASME Paper GT2012-68077.
10. J. Denecke, J. Färber, K. Dullenkopf and H.-J. Bauer, 2005. Dimensional Analysis and Scaling of Rotating Seals, Proceedings of GT2005 ASME Turbo Expo 2005: Power for Land, Sea and Air, GT2005-68676..

Wyzwania w eksperymentalnych badaniach uszczelnień labiryntowych maszyn wirnikowych

System powietrza wtórnego, ujmujący przecieki wewnętrzne jest istotnym elementem wpływającym na efektywność i bezpieczeństwo pracy maszyn wirnikowych. Uszczelnienia labiryntowe są najpopularniejszym rozwiązaniem stosowanym w przemyśle maszynowym. Artykuł ten prezentuje badania eksperymentalne uszczelnień labiryntowych w układzie z gładką ścianą, przeprowadzonych na własnym stanowisku pomiarowym, w szerokim zakresie szczelin, oraz stosunku ciśnienia. Przedstawiona instalacja eksperymentalna i system pomiarowy pozwala na bardzo dokładne wyznaczenie przepływu masowego przy pomocy sondy termooanemometrycznej. Analiza niepewności pomiarowej, wyznaczonej z metody różniczki zupełnej, wskazała iż dokładność pomiaru prędkości i szczeliny ma największy udział w końcowej niepewności pomiarowej. Ponadto, przedstawiono i porównano bezwymiarowe wskaźniki przecieku w funkcji stosunku ciśnienia.

Challenges in experimental research of labyrinth seals for turbomachinery purpose

Secondary flows system, including leakages, is significant element of turbomachinery affecting efficiency and ecology. Labyrinth seals are the most popular sealing solution applied in turbomachinery. This paper presents the experimental leakage performance of labyrinth seal against smooth land, performed on in-house stationary test rig. Wide operating ranges in terms of tip clearances and pressure ratio were investigated. Described experimental facility and sophisticated measuring system allowed to perform precise mass flow rate evaluation done by means of high precision Hot-Wire-Anemometry probes. The study of uncertainty of the measurement, exploiting the total differential method, has shown that velocity and clearance measurement accuracy plays very important role in proper leakage determination. Finally dimensionless flow indicators as a function of pressure ratios has been presented and compared.

Maciej Wiśniowski¹, Tomasz Tański², Wiktor Matysiak², Przemysław Snopiński², Łukasz Krzemiński²

Stopowanie tytanu za pomocą lasera dużej mocy

1. Wstęp

Nowoczesny świat narzuca wiele ograniczeń wobec każdego aspektu inżynierskiego (funkcjonalność, metoda wytworzenia, materiały i ich obróbka) w celu wpasowania się w ekologiczno-ekonomiczny trend, u którego podstaw leży ograniczenie niszczycielskiej chciwości ludzi na wykorzystywanie zasobów ziemskich poprzez odpowiedzialny i zrównoważony rozwój. Jednym z najważniejszych aspektów tego ruchu jest maksymalne zredukowanie ciężaru każdego poruszającego się elementu. Zasada zachowania energii przypomina inżynierom, że im większy ciężar ruchomego elementu, tym więcej energii trzeba użyć w celu jego poruszenia. Do produkcji energii potrzebne są zasoby, które są ograniczone, więc kalkulacja jest prosta – potrzeba możliwie najlżejszych elementów. Stopy lekkie, takie jak stopy tytanu, aluminium i magnezu są obecnie najczęściej brane pod uwagę w przypadku zastosowań, gdzie waga jest kluczowym elementem.

Tytan i jego stopy są często wykorzystywaną grupą materiałów w wielu dziedzinach przemysłu. Z powodu niskiej, bo około 45% mniejszej niż w przypadku stali konstrukcyjnych, gęstością doskonale nadają się na zastosowania w przemyśle lotniczym (elementy silników odrzutowych, konstrukcje nośne), motoryzacyjnym (konstrukcje nośne, kolektory dolotowe i wydechowe wraz z orurowaniem), wojskowym, architektonicznym, czy chociażby w sporcie. Tytan charakteryzuje się wysoką odpornością korozyjną i niezwykle wysoką biokompatybilnością, dzięki czemu chętnie jest używany w zastosowaniach stomatologicznych oraz jako materiał na implanty kości, czy narzędzia chirurgiczne. Niestety obecne badania wykazały, iż pierwiastki stabilizujące w najczęściej stosowanym stopie tytanu – Ti-6Al-4V – aluminium i wanad są niebezpieczne dla organizmu ludzkiego. Zjawisko metalozy, jako przykład biologicznej korozji, jest przyczyną uwalniania się do organizmu toksycznych związków, takich jak tlenek wanadu (może wywoływać podrażnienie błony śluzowej układu oddechowego oraz uszkodzenia nerek) czy aluminium (może wywoływać uszkodzenie wątroby, problemy z budową kości). Główną wadą tytanu, jako materiału konstrukcyjnego, są zmniejszające się wraz

¹ maciej.wisniowski@polsl.pl, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach

² Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach

ze wzrostem temperatury własności mechaniczne i odporność zmęczeniowa. W przypadku uszkodzenia ochronnej warstwy tlenkowej TiO_2 na powierzchni tytanowej skutkuje nagłym wzrostem przyczepności ciernej, co powoduje wzrost współczynnika tarcia i spadek odporności trybologicznej. Tytan i jego stopy są podatne na działanie zmiennego środowiska gazowo-ciekłego, szczególnie trichloroetylenu i tetrachloroetylenu w podwyższonej temperaturze (około $120^\circ C$), co może prowadzić do pękania korozyjnego i uszkodzenia materiału.

Wyniki wielu badań pokazały, że inżynierowi osiągnęli satysfakcjonujący poziom równowagi pomiędzy własnościami biologicznymi i mechanicznymi dzięki odpowiedniemu składowi chemicznemu i fazowemu oraz właściwej obróbce cieplnej i plastycznej. W obecnych czasach uwaga większości materiałoznawców zajmujących się tytanem i jego stopami skoncentrowana jest na zwiększaniu odporności korozyjnej i zmniejszaniu współczynnika tarcia owych materiałów. Najbardziej perspektywicznym sposobem osiągnięcia powyższych celów jest tworzenie nowej generacji materiałów pokrytych warstwą powierzchniową o określonej mikrostrukturze oraz składem chemicznym i fazowym. Jedną z najbardziej obiecujących technologii w tym zakresie jest laserowa obróbka powierzchniowa LOP. Metoda ta polega na skanowaniu wiązką lasera dużej mocy powierzchni detalu, co pozwala na roztopienie niewielkiego obszaru wierzchniej warstwy, tworząc ciekłe jezioro. Przy użyciu dyszy można dodawać do jeziora dodatkowy materiał w postaci proszku. Użycie właściwego zestawu parametrów technologicznych procesu pozwala na tworzenie jednorodnych, dobrze przylegających warstw charakteryzujących się konkretnymi własnościami w zależności od potrzeby. Największy wpływ na własności warstw mają: moc wiązki lasera, szybkość jej posuwu, ilość materiału stopowanego oraz gazu ochronnego.

W celu zbadania wpływu parametrów technologicznych obróbki laserowej konieczne jest wykonanie szeregu badań materiałoznawczych, z mikroskopowymi na czele. Niewłaściwe przygotowanie próbek może wiązać się z uszkodzeniem materiału, czy zmianami w jego budowie, co może uniemożliwić prawidłowe zidentyfikowanie rezultatów badań. Tytan i jego stopy, z uwagi na specyficzne własności mechaniczne wymagają szczególnej uwagi podczas każdego z etapów przygotowania złączy metalograficznych z powodu specyficznych własności, których próżno szukać wśród innych stopów lekkich. Celem pracy jest stworzenie szczegółowego opisu procesu prawidłowego przygotowania próbek metalograficznych z tytanu i jego stopów na przykładzie czystego tytanu GRADE 1 oraz stopu Ti-6Al-4V GRADE 5 poddanych laserowej obróbce powierzchniowej polegającej na powierzchniowym stopowaniu proszkiem stali 316LHD przy różnych parametrach procesu.

2. Materiały i narzędzia

2.1. Materiały

W pracy przedstawiono technologię przygotowania złądów metalograficznych czystego tytanu GRADE 1, którego skład chemiczny przedstawiony został w Tab. 1 oraz stopu Ti-6Al-4V GRADE 5, którego skład chemiczny przedstawiony został w Tab. 2. Materiały poddane zostały laserowej obróbce powierzchniowej polegającej na powierzchniowym stopowaniu proszkiem stali 316LHD przy różnych parametrach procesu.

Tab. 1. Chemical composition of titanium GRADE 1 [opracowanie własne]

Titanium GRADE 1 Wt.%					
C	Fe	H	N	O	Ti
0,1	0,2	0,015	0,03	0,18	99,5

Tab. 2. Chemical composition of Ti-6Al-4V titanium alloy GRADE 5 [opracowanie własne]

Ti-6Al-4V titanium alloy GRADE 5 Wt.%				
Al	Fe	O	Ti	V
6	0,25	0,2	90	4

2.2. Narzędzia

Cięcie próbek przeprowadzone zostało za pomocą automatycznej piły Discotom-60 produkcji firmy Struers (Rys. 1), która wyposażona została w specjalistyczną tarczę do cięcia. Jej krawędź tnąca zbudowana jest z regularnego azotku boru (z ang. Cubic boron nitride CBN) pokrytego dodatkowo pyłem diamentowym – jest to konstrukcja zaprojektowana specjalnie dla cięcia tytanu i jego stopów.

Po cięciu, kolejnym krokiem było inkludowanie próbki w fenolowej żywicy (Multi-Fast) przy użyciu maszyny CitoPress-20 firmy Struers (Rys. 2) w celu dalszego wykorzystania automatu do szlifowania oraz polerowania Tegramin-30 firmy Struers (Rys. 3).

Próbki badane były przy użyciu świetlnego mikroskopu ZEISS Observer Z1m o maksymalnym przybliżeniu 1600x (Rys. 4).

3. Wyniki

Każdy kolejny krok przygotowywania próbek wieńczony był badaniem morfologii przekroju poprzecznego przy użyciu mikroskopu świetlnego.

Pierwszym krokiem przygotowania złądów metalograficznych czystego tytanu i stopu Ti-6Al-4V było pocięcie próbek. Najlepszą metodą otrzymania

dostępu do przekroju poprzecznego jest przecięcie próbki w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku tworzenia ściegów.



Rys. 1. Discotom-60 automatic cut machine
[opracowanie własne]



Rys. 2. CitoPress-20 mounting machine
[opracowanie własne]



Rys. 3. Tegramin-30 automatic
grinding/polishing machine
[opracowanie własne]

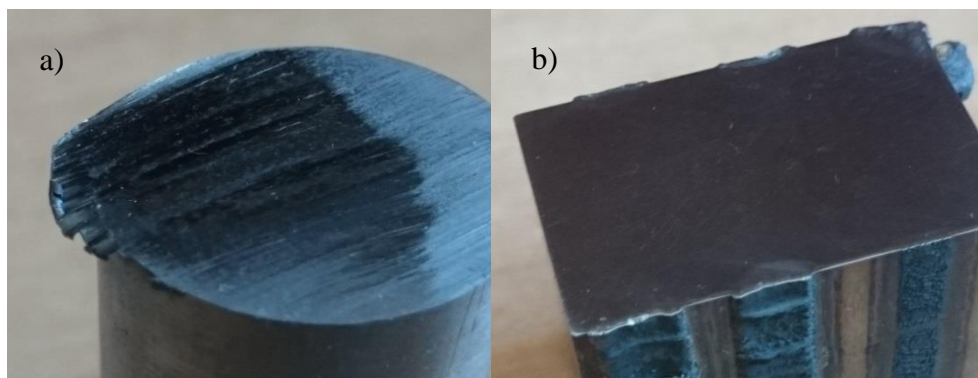


Rys. 4. ZEISS Observer Z1m light microscope
[opracowanie własne]

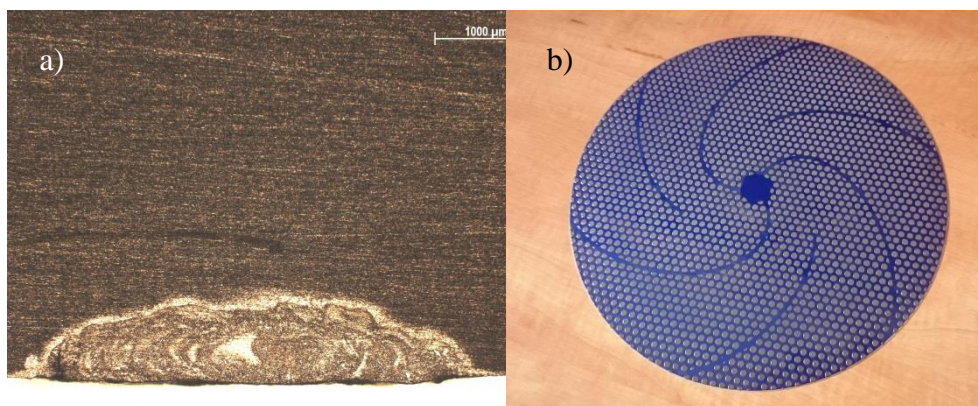
Tytan GRADE 1 oraz stop GRADE 5 są materiałami twardymi i ciągliwymi zarazem, jednakże stop jest znacznie twardszy od czystego tytanu. Cięcie jest niezwykle ważne dla przyszłych badań, gdyż niepoprawna obróbka z pewnością skończy się spalonym i zniszczonym materiałem, ponadto ściernice do cięcia są niezwykle podatne na pękanie. Nie zaleca się używania standardowych ściernic wykonanych z tlenku aluminium Al_2O_3 , gdyż wysoka ciągliwość materiału ciętego powoduje odrywanie od jego powierzchni długich wiórów, co czyni cięcie bardzo nieefektywnym. Zbyt duża szybkość posuwu/zbyt duża siła wykorzystana do cięcia skutkować będzie w najlepszym przypadku nadpaloną powierzchnią próbki (Rys. 5). Najczęściej, użycie złych parametrów cięcia

zakończy się złamaną ściernicą i uszkodzonym materiałem. Najlepsze rezultaty uzyskać można przy wykorzystaniu ściernicy Struersa, której krawędź tnąca pokryta została regularnym azotkiem boru oraz diamentowym pyłem. W celu minimalizacji zużycia narzędzia szybkość posuwu ustawiona została na 0,01 mm/s. Morfologia przekroju poprzecznego próbki przedstawiona została na Rys. 6.

Kolejnym krokiem było zainkludowanie próbek w żywicy w celu użycia automatu do szlifowania oraz polerowania. Uzyskanie płaskiej powierzchni tytanu jest zadaniem bardzo trudnym, szczególnie w przypadku szlifowania i polerowania „ręcznego” z powodu wysokiej twardości i ciągliwości materiału. Użycie zbyt dużej siły skutkuje pojawianiem się głębokich rys (duże wióry są odrywane od powierzchni i ją rysują), jednocześnie użycie niewystarczającej siły spowoduje brak oczekiwanych rezultatów.



Rys. 5. Nadpalona powierzchnia tytanu – zbyt duża szybkość cięcia (a), prawidłowo przecięta powierzchnia tytanu (b) [opracowanie własne]



Rys. 6. Morfologia czystego tytanu po cięciu [opracowanie własne]

Rys. 7. Tarcza do szlifowania MD-Mezzo 220 [opracowanie własne]

W celu wyszlifowania powierzchni próbki powinno się unikać standardowych tarcz z węgla krzemu SiC, gdyż bardzo łatwo rysują one powierzchnię materiału. Użycie tarczy szlifierskiej o stałej części roboczej, jak np. MD-Mezzo 220 (Rys. 7) znacznie ułatwia obróbkę oraz pozwala zaoszczędzić czas oraz energię. Parametry technologiczne pierwszego kroku szlifowania przedstawione zostały w Tab. 3.

Tab. 3. Parametry technologiczne pierwszego kroku szlifowania tytanu i jego stopów

Powierzchnia	Środek poślizgowy	Prędkość obrotowa [rpm]	Siła [N]	Czas
MD-Mezzo 220	Woda	300	40	do uzyskania płaskiej powierzchni

Kolejnym krokiem przygotowania zglądów metalograficznych tytanu i jego stopów było szlifowanie chemiczno-mechaniczne. Należy je rozpocząć od użycia tarczy MD-Largo oraz zawiesiny diamentowej o gradacji 3 μm . Parametry technologiczne szlifowania zostały przedstawione w Tab. 4. Morfologia próbki po szlifowaniu chemiczno-mechanicznej została pokazana na Rys. 8.

Tab. 4. Parametry technologiczne szlifowania chemiczno-mechanicznego tytanu i jego stopów

Powierzchnia	Środek poślizgowy	Prędkość obrotowa [rpm]	Siła [N]	Czas [min]
MD-Largo	zawiesina diamentowa 3 μm	150	30	5-10

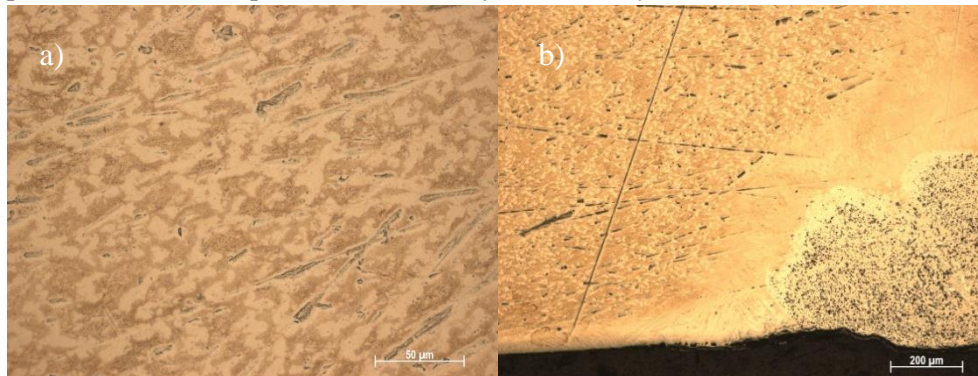
Ostatnim krokiem było polerowanie przy użyciu tarczy MD-Chem oraz zawiesiny diamentowej OP-S o gradacji 0,04 μm . Parametry technologiczne polerowania zostały przedstawione w Tab. 5. Morfologia próbki po polerowaniu została pokazana na Rys. 9.

Tab. 5. Process parameters of titanium and it's alloys final step polishing

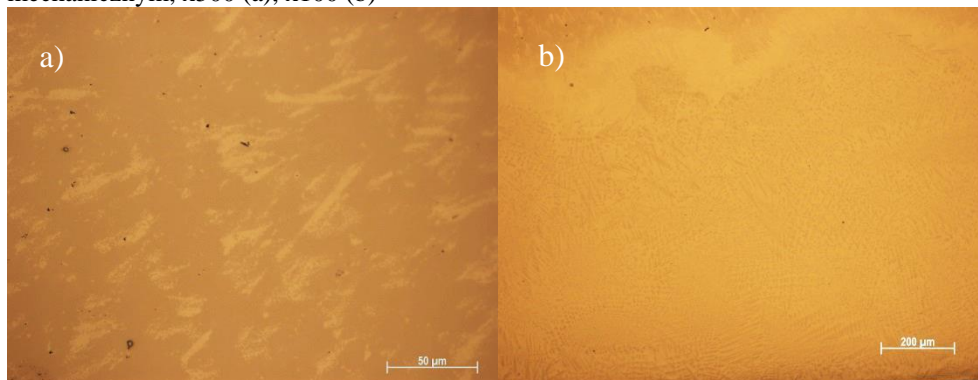
Powierzchnia	Środek poślizgowy	Zawiesina	Prędkość obrotowa [rpm]	Siła [N]	Czas [min]
MD-Chem	krzemionka koloidalna	OP-S	150	30	5-15

	0,04 μm				
--	--------------------	--	--	--	--

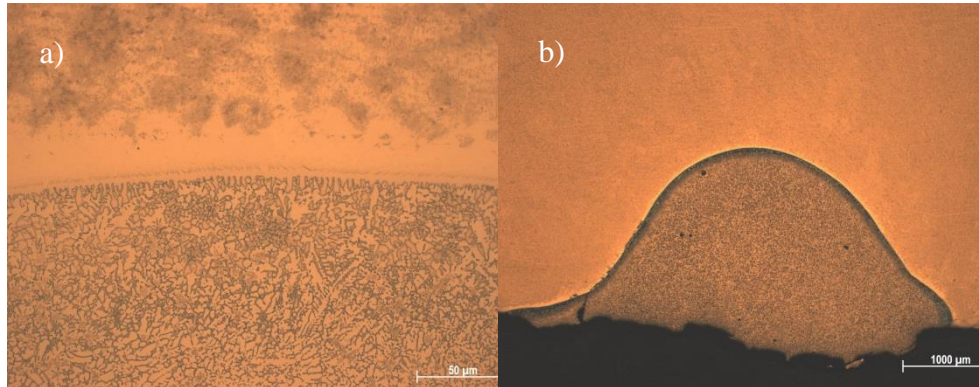
Wyodrębnienie struktury wewnętrznej próbek w celu wykonania badań mikroskopowych przy użyciu mikroskopu świetlnego i skaningowego mikroskopu elektronowego (z ang. scanning electron microscope SEM) wiąże się z koniecznością trawienia. W przypadku tytanu i jego stopów, najefektywniejszym czynnikiem trawiącym jest reagent Krolla. Jest to odczynnik niestabilny, który ulega rozpadowi po ok 48 godzinach od jego stworzenia. Zawiera w sobie kwas fluorowodorowy HF (2ml), kwas azotowy HNO₃ (3ml) oraz wodę destylowaną (46ml). Próbka powinna zostać zanurzona w reagentzie na czas 15-25 sekund w zależności od materiału. Morfologia próbki po trawieniu została przedstawiona na Rys. 10 oraz Rys. 11.



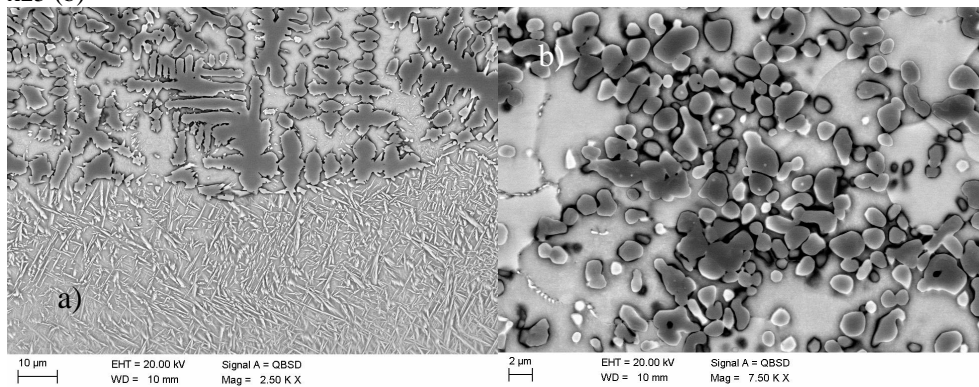
Rys. 8. Morfologia laserowo stopowanego czystego tytanu po szlifowaniu chemiczno-mechanicznym, x500 (a), x100 (b)



Rys. 9. Morfologia laserowo stopowanego czystego tytanu po polerowaniu, x500 (a), x100 (b)



Rys. 10. Morfologia laserowo stopowanego czystego tytanu po trawieniu, x500 (a), x25 (b)



Rys. 11. Morfologia laserowo stopowanego czystego tytanu po trawieniu, SEM x2500 (a), SEM x7500 (b)

4. Podsumowanie

Tytan i jego stopy są lekkie z powodu niskiej gęstości, ponadto są względnie twarde. Zastosowanie tej grupy materiałów może zostać rozszerzone dzięki użyciu laserowej obróbki powierzchniowej. Kluczową kwestią jest zrozumienie reakcji materiału na konkretną obróbkę w sposób jak najszerszy. Jediną drogą osiągnięcia powyższego celu jest dogłębne i rozsądne badanie materiału. Badania mikroskopowe są nieodłączną częścią badań materiałoznawczych, dlatego też właściwe przygotowanie złądów metalograficznych jest niezwykle ważne, aby zrozumieć „co się wydarzyło” oraz „jak to zastosować”.

Tytan i jego stopy charakteryzują się dużą ciągliwością i wysoką twardością, co jest podstawowym problemem przy przygotowywaniu ich złądów metalograficznych. Z powodu dużej ciągliwości, cięcie standardową ściernicą wykonaną z tlenku aluminium Al_2O_3 oraz szlifowanie standardową tarczą

wykonaną z węgliku krzemu SiC jest niemożliwe – duże wióry są odrywane od materiału podłoża i rysują jego powierzchnię, co powoduje, że praca jest mocno nieefektywna. Z drugiej strony, wysokiej twardości przeciwstawić się można używając odpowiednio dużej siły, uważając jednocześnie, by nie była za duża (rysowanie powierzchni). Użycie specjalistycznych ściernic do cięcia (np. ściernica o krawędzi tnącej wykonanej z regularnego azotku boru pokrytego diamentowym pyłem), tarcz szlifierskich (np. MD-Mezzo 220) oraz oprzyrządowania do chemiczno-mechanicznego szlifowania/polerowania (np. MD-Largo z diamentową zawiesiną o gradacji 3 μm , MD-Chem z zawiesiną o gradacji 0,04 μm) jest niezbędne w celu osiągnięcia płaskich powierzchni bez odkształceń i rys. Specjalistyczna aparatura pozwala oszczędzić także czas i energię.

Literatura

1. Melechow R., Tubielewicz K., Błaszczuk W.: Tytan i jego stopy, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 2004.
2. Wierzchoń T., Czarnowska E., Krupa D.: Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2004.
3. Skrzypek S. J., Przybyłowicz K.: Inżynieria metali i ich stopów, Wydawnictwo AGH, Kraków 2012.
4. Oczko K. E., Kawalec A.: Kształtowanie metali lekkich, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2012.
5. Bylica A., Sieniawski J.: Titanium and Its Alloys. PWN, Warsaw, Poland, 1985.
6. Lutjering G, Williams J C. Titanium. Springer-Verlag, Berlin, 2007.
7. Sieniawski J.: Phase transformations and microstructure development in multicomponent titanium alloys containing Al, Mo, V and Cr, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, 1985.

Tytuł i streszczenie w języku polskim: Stopowanie tytanu za pomocą lasera dużej mocy

Rosnące wymagania stawiane materiałom konstrukcyjnym powodują coraz chętniejsze spoglądanie w stronę stopów lekkich, takich jak aluminium, magnez, czy tytan. Tytan i jego stopy są często używaną grupą materiałów w zakresie wielu dziedzin przemysłu, np. przemysł motoryzacyjny, lotniczy, implantologia i wiele innych. Przygotowanie zglądów metalograficznych tytanu i jego stopów jest niezwykle trudnym zadaniem z uwagi na fakt, iż ta grupa materiałów cechuje się dużą ciągliwością oraz wysoką twardością. Charakterystyczne mechanizmy występują podczas cięcia, szlifowania oraz polerowania, skutecznie utrudniając przygotowanie próbek. Zadaniem opracowania jest pokazanie trudności związanych z przygotowaniem zglądów metalograficznych tytanu i jego stopów oraz przedstawienie metod ich prawidłowego wykonania.

Title in English: Laser alloying of titanium using high power laser

Rising demand over lighter constructional materials that are characterized by appropriate properties leads to broad usage of light alloys like aluminum, magnesium and titanium. Titanium and its alloys are commonly used materials within many fields of industry, e.g. automotive, aerospace, implantology and many other. Metallographic preparation of titanium and its alloys is difficult because that group of materials is characterized by high ductility put together with quite high hardness. Characteristic mechanisms occurs during cutting, grinding and polishing that make proper sample preparation very difficult. Paper presents difficulties in metallographic preparation of titanium and its alloys, moreover its solutions have been also presented.

Mateusz Zaczyk¹

Niezawodność systemów dystrybucji a ich odporność na działanie szkodliwych czynników zewnętrznych

1. Wprowadzenie – cele systemów dystrybucji

Terminologia niezawodności oraz odporności systemów stanowi istotny problem dla dzisiejszych rozważań w zakresie logistycznych systemów dystrybucji, a zatem systemów mających na celu pokonywanie „czasowych, ilościowych, przestrzennych barier pomiędzy miejscem wyprodukowania wyrobu a miejscem, w którym klient chce go nabyć”[1]. Osiągnięcie wysokiego poziomu obu tych parametrów determinuje niejednokrotnie możliwości osiągnięcia podstawowych celów rozpatrywanych systemów. W literaturze, natknąć się można na stwierdzenia, uzależniające definiowanie celu organizacji od zmienności warunków otoczenia, a także przewidywalności ewentualnie występujących zmian o charakterze negatywnym. L. Bukowski rozróżnia dwie definicje celu, do którego dążyć powinny systemy logistyczne nastawione właśnie na realizowanie celów. Pierwsza z nich zakłada zapewnienie skutecznego i efektywnego świadczenia usług w normalnych (pozbawionych szkodliwego wpływu zakłóceń i nieprzewidzianych zagrożeń) warunkach otoczenia (ang. „to provide the service effectively and efficiently under normal work conditions”)[2]. Druga natomiast uwzględnia obecność pewnego elementu niepewności w odniesieniu do warunków otoczenia oraz ewentualną obecność zakłóceń. Określa ona cel systemu dystrybucji jako zapewnienie ciągłości świadczenia usług z dopuszczalnym poziomem skuteczności i efektywności w warunkach normalnych oraz poddanych działaniu zakłóceń.

Odnosząc pojęcia będące sednem niniejszego artykułu do powyżej zaprezentowanych definicji podstawowego celu systemów, można zauważyć, że na cel rozumiany zgodnie z pierwszym podejściem wpływa głównie osiągnięcie wysokiego poziomu niezawodności systemu, do osiągnięcia celu rozumianego zgodnie z drugim podejściem, konieczne jest uzupełnienie niezawodności o kolejną kategorię – odporność systemu na czynniki negatywnie wpływające na działalność systemu. W dalszych częściach niniejszego artykułu zaprezentowano analizę terminów niezawodności oraz odporności systemów dystrybucji. Zasygnalizowano również wpływ osiągnięcia wysokiego poziomu opisywanych

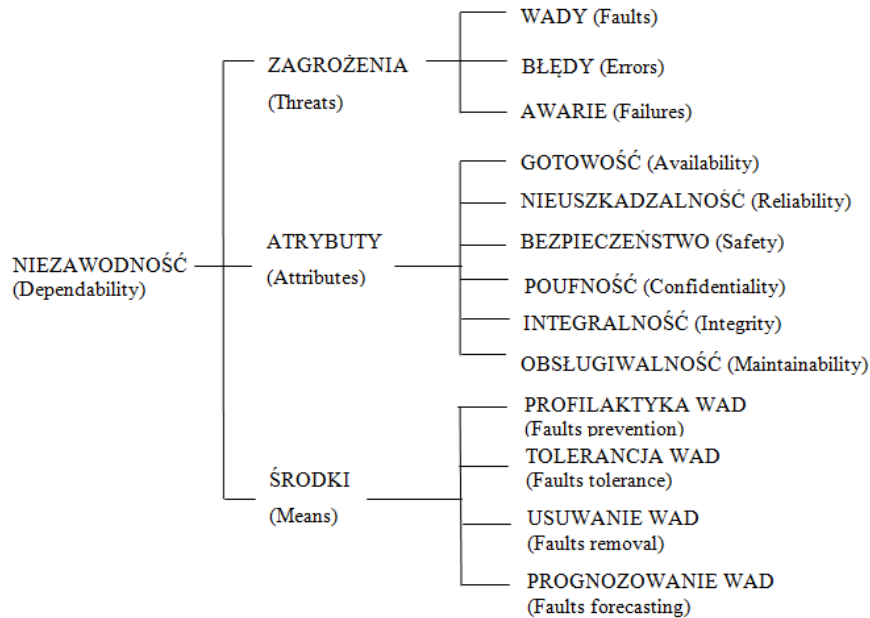
¹ Mateusz.zaczyk@polsl.pl, Instytut Administracji i Zarządzania, Wydział Organizacji i Zarządzania, Politechnika Śląska

parametrów na synchronizację czasową procesów mających miejsce w ramach systemów, a co za tym idzie – na zapewnienie ciągłości ich realizacji.

2. Niezawodność systemów dystrybucji

Definiując pojęcie niezawodności jakiegokolwiek systemu w sposób ogólny, należy stwierdzić, iż jest to „jego zdolność do spełnienia stawianych mu wymagań”[3]. Źródłem tej definicji należy doszukiwać się w maszynoznawstwie, a jako miarę tak rozumianej niezawodności przyjąć „prawdopodobieństwo spełnienia stawianych mu wymagań”[3]. Do definicji niezawodności rozumianej jako atrybut systemów dystrybucji, przybliżyć może nieco anglojęzyczna publikacja Lapriego, który stwierdził, że niezawodność rozumieć należy jako zdolność systemu do dostarczenia pewnej, specyficznej usługi (ang. „Dependability is the ability of a system to deliver a specified service”)[4]. Na gruncie tegoż stwierdzenia oraz znajomości terminologii z zakresu logistyki dystrybucji, wnioskować można, że *niezawodność systemu dystrybucji to zdolność tego systemu do realizowania zamówień klienta zgodnie z czynnikami wynikającymi z realizacji zasady 7W, ze szczególnym uwzględnieniem kompletności, terminowości i dokładności realizowanych zamówień.*

Godnym podkreślenia jest fakt, iż niezawodność systemów technicznych charakteryzuje się pewnymi atrybutami. Ponadto, można wskazać zagrożenia dla jej osiągnięcia i utrzymania jakie wyłonić mogą się w trakcie eksploatacji systemu, a także środki ułatwiające wypracowanie wysokiego poziomu jego niezawodności. Najbardziej dogodnym sposobem prezentacji tychże elementów, wydaje się „drzewo niezawodności” (ang. the dependability tree)[4]:



Rys. 1 Zagrożenia, atrybuty oraz środki do osiągnięcia niezawodności

Źródło: opracowanie własne na podstawie [4]

Pośród przytaczanych powyżej definicji niezawodności systemów, próżno doszukiwać się podkreślenia elementu niepewności co do zmieniających się warunków otoczenia. Badacze nie podkreślają również faktu, iż otoczenie pełne jest czynników wpływających negatywnie na struktury w nim funkcjonujące, a zatem również na systemy dystrybucji. Uwagę do tych zagadnień, przywiązują jednak autorzy, zajmujący się kategorią odporności systemów, co powoduje konieczność dokonania analizy również tegoż pojęcia.

3. Odporność systemów dystrybucji

Termin odporności systemów pojawił się w literaturze niejako w opozycji do pojęć takich, jak podatność, czy wrażliwość na występujące w otoczeniu zakłócenia funkcjonowania rozpatrywanych systemów. Wrażliwość należy przy tym rozumieć, jako narażenie na poważne zaburzenia wynikające z ryzyka w ramach systemu, a także na poważne zagrożenia zewnętrzne w stosunku do łańcucha dostaw (ang. „an exposure to serious disturbance, arising from risks within the supply chain as well as risks external to the supply chain”[5]). Pojęcia te mają charakter negatywny i wskazują na pewien brak zdolności systemu do przeciwstawiania się zakłóceniom. Fakt ten spowodował konieczność odnalezienia odpowiedzi na podatność oraz wrażliwość analizowanych systemów w postaci właśnie odporności. Pojęcie to ma swoje

źródła w materiałoznawstwie, na gruncie którego definiuje się odporność, jako zdolność materiału do odzyskiwania oryginalnego kształtu, utraconego w wyniku wystąpienia pewnej deformacji [6]. Podobne znaczenie akcentują definicje słownikowe, podkreślając jednak, że odporność nie odnosi się tylko i wyłącznie do materiałów, lecz także do „obiektów”. Cytując przykładową definicję słownikową, odporność (ang. *resilience*) to zdolność substancji lub obiektu do powrotu do wcześniej prezentowanego kształtu (ang. „The ability of a substance or object to spring back into shape”)[7] lub zdolność do szybkiego powrotu do stanu normalnego po zaistnieniu określonych trudności (ang. „The capacity to recover quickly from difficulties”)[7].

Mając na uwadze definicję pochodzącą z nauk o materiałach oraz podstawowe definicje słownikowe, stosunkowo łatwo przenieść można je na grunt systemów logistycznych, czy odnieść je do zarządzania łańcuchem dostaw. Ponomarev w swej definicji odporności łańcucha dostaw podkreślił elementy takie jak przygotowanie się rozpatrywanego systemu (struktury) do mogących wystąpić w przyszłości trudności oraz nakierowanie na utrzymanie ciągłości realizowanych procesów. Uznał on, że odporność łańcucha dostaw to zdolność adaptacyjna łańcucha dostaw do przygotowania się do nieoczekiwanych zdarzeń, reagowania na zakłócenia oraz utrzymania ciągłości działania [8]. Zdolność adaptacyjną w kontekście odporności systemów przywołuje również W. Kramarz definiując ją jako „zdolność systemu do dostosowania się do zmian zachodzących w otoczeniu bliższym i dalszym organizacji”[9]. Inny z badaczy (Falasca) podkreśla natomiast redukcję prawdopodobieństwa samego zaistnienia zakłóceń, minimalizowanie negatywnych skutków ich występowania oraz redukcję czasu potrzebnego do osiągnięcia normalnej wydajności sprzed wystąpienia trudności[8]. Jeśli chodzi o odporność systemów dystrybucji, należy stwierdzić za Bukowskim, że jest to zdolność do reagowania na nieoczekiwane zakłócenia i przywrócenia ciągłości realizowanych procesów sieci dostaw, czy też nieco inaczej – zdolność do utrzymania, wznawiania oraz przywracania operacji po zaistnieniu wpływu zakłóceń[8,8,13].

4. Atrybuty inżynierii niezawodności oraz inżynierii odporności systemów

Koncepcje zarządzania i kształtowania kategorii takich jak niezawodność, czy odporność systemów dystrybucji różnią się od siebie znacząco, jednak mogą być rozpatrywane, jako komplementarne. Pomimo dużego i wciąż wzrastającego znaczenia zarządzania odpornością łańcuchów dostaw (czy systemów dystrybucji), brak w literaturze kompleksowego podejścia łączącego tę kategorię z innymi obszarami badań, takimi jak inżynieria niezawodności systemów[2]. Podstawowe atrybuty modeli inżynierii niezawodności oraz odporności systemów zostały zbiorczo zaprezentowano w formie tabeli.

Tabl. 1. Atrybuty inżynierii niezawodności oraz odporności

Lp.	Atrybut	Inżynieria niezawodności	Inżynieria odporności
1.	Orientacja	Na system	Na procesy
2.	Stan pożądany	Dostępność	Ciągłość
3.	Stan niepożądany	Wada, błąd	Przerwanie
4.	Niepożądane zdarzenie	Awaria	Zakłócenie
5.	Reakcja na niepożądane zdarzenie	Odnowa	Odtworzenie
6.	Pożądane zdolności	Pewność, dostępność, bezpieczeństwo	Bezpieczeństwo, zdolność przetrwania, odtwarzalność

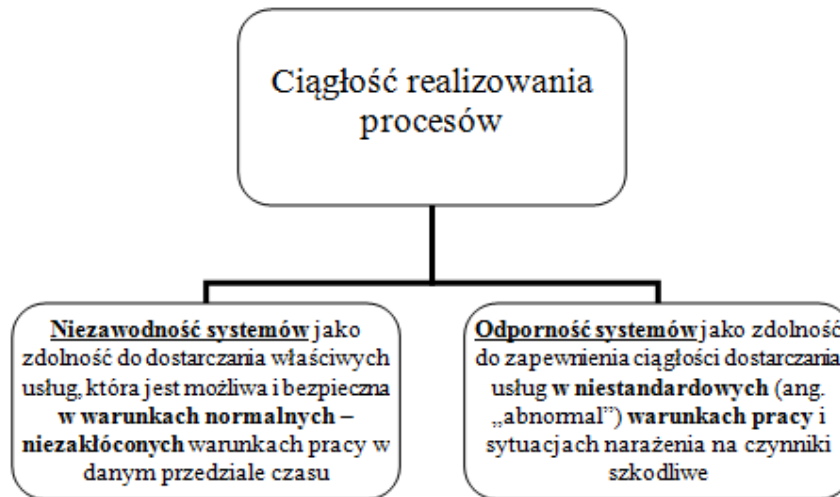
Źródło: opracowanie własne na podstawie [2]

Podstawowe różnice pomiędzy dwoma podejściami zaprezentowanymi w powyższej tabeli wynikają przede wszystkim z faktu, że w przypadku niezawodności, wskaźniki wynikają głównie ze stosowania metod statystycznych, podczas, gdy inżynieria odporności opiera się o istnienie zazwyczaj nieprzewidzianych zjawisk zagrażających funkcjonowaniu rozpatrywanego systemu oraz uniemożliwiających utrzymanie ciągłości realizowanych procesów[2]. Zarządzanie niezawodnością bazuje zatem na metodach statystycznych, zarządzanie odpornością natomiast głównie na dostępnych metodach korzystających z zastosowania wiedzy eksperckiej. Różnice wynikają również z ukierunkowania niezawodności na stopień „normalności” warunków, w jakich funkcjonuje system (niezawodność odnosi się do warunków „normalnych” pozbawionych oddziaływania negatywnego wpływu czynników zewnętrznych, podczas gdy odporność zakłada istnienie zakłóceń płynących z otoczenia systemu). Niepożądane zjawiska w kontekście rozpatrywania niezawodności systemów nazywa się zwykle awariami (mają one swe źródła w samym systemie), natomiast w przypadku odporności – zakłóceniami (płyną one z otoczenia). Te drugie są definiowane jako zdarzenia

losowe, które powodują, że dostawca lub inne ogniwo łańcucha dostaw przestają funkcjonować (w całości lub częściowo) przez losowy (zazwyczaj) okres czasu [14]. Takie rozumienie zakłócenia sugeruje, że jego zaistnienie powoduje utratę ciągłości realizowanych procesów przez analizowany system poddany działaniu zakłócenia, a co za tym idzie powoduje niemożność realizowania jednego z podstawowych celów systemu logistycznego.

5. Ciągłość procesów wynikiem syntezy niezawodności oraz odporności

Rozpatrując celowość osiągnięcia wysokiego poziomu niezawodności oraz odporności systemów dystrybucji, nie sposób nie wspomnieć o pozytywnym ich wpływie na ciągłość realizowanych przez system procesów. Wpływ ten sygnalizował cytowany już Ponomarov, także na etapie konstruowania definicji odporności łańcuchów dostaw, określając utrzymanie ciągłości procesów jednym z celów odporności. Osiągnięcie ciągłości realizowanych procesów przez podmiot, łączy się z osiągnięciem jego odporności na licznie występujące zakłócenia, ale także z osiągnięciem jego niezawodności (odrębny parametr określany jako zdolność systemu do dostarczania specyficznej usługi)[2,11]. Tylko osiągnięcie wysokiego poziomu obu parametrów będących przedmiotem niniejszego artykułu, może dawać gwarancję nieprzerwanej realizacji procesów. Dla zrozumienia istoty rzeczy, przytoczyć można definicję ciągłości procesów nakierowanej na stopień „normalności” warunków występujących w otoczeniu rozpatrywanego systemu. Ciągłość procesów to zatem zdolność do dostarczania usług w sposób nieprzerwany z zachowaniem dopuszczalnego poziomu skuteczności i efektywności w normalnych i nienormalnych (zakłóconych uwarunkowaniami zewnętrznymi) warunkach pracy (ang. „the ability to provide service uninterrupted and unbroken with an acceptable effectiveness and efficiency under the normal and abnormal work conditions”[2]). W świetle podejścia akcentującego rozdział na warunki normalne – pozbawione szkodliwego działania zakłóceń i warunki poddane szkodliwemu działaniu zakłóceń, należy zauważyć, że do pierwszego typu warunków odnosi się pojęcie niezawodności, natomiast do drugiego – pojęcie odporności łańcucha dostaw.



Rys. 2. Ciągłość realizowania procesów w kontekście niezawodności i odporności systemów

Źródło: opracowanie własne na podstawie [2]

Wpływ odporności łańcucha dostaw (w kooperacji z jego niezawodnością) na ciągłość realizowanych procesów, można utożsamiać z wpływem na synchronizację czasową procesów, gdyż gros badaczy tych pojęć utrzymuje, iż synchronizacja czasowa procesów logistycznych to nic innego niż zjawisko polegające „na ich doskonaleniu poprzez uzyskanie zgodności czasowej zadań na poszczególnych etapach procesu”[12].

6. Podsumowanie

Podsumowując rozważania zawarte w niniejszym artykule, godnym podkreślenia jest fakt, iż niezawodność systemów dystrybucji określa zdolność tegoż systemu do realizowania procesów w niezakłóconych warunkach pracy, natomiast jego odporność reprezentowana jest przez zdolność do reagowania na zaistniałe w otoczeniu zakłócenia, czyli czynniki o charakterze negatywnym mogące zaburzyć płynność działania systemu. W odniesieniu do drugiego z rozpatrywanych pojęć, pojawiać może się pytanie, czy maksymalny poziom odporności jest właściwie możliwy do osiągnięcia. Stale występujące prawdopodobieństwo pojawienia się całkowicie nowego rodzaju zakłócenia, z którym system nie miał jeszcze do czynienia, zdaje się nasuwać negatywną odpowiedź na tak postawione pytanie. Odpowiednio zorganizowany system jest jednak w stanie wypracowywać nowe odpowiedzi na nowy rodzaj zakłócenia, aczkolwiek do osiągnięcia takiego stanu rzeczy niezbędny jest upływ pewnego okresu czasu i przedsięwzięcie określonych czynności przez osoby zarządzające rozpatrywanym systemem.

Najistotniejszym elementem funkcjonowania systemów dystrybucji (i nie tylko dystrybucji) wydaje się być osiągnięcie ich podstawowych celów. Dla systemów dystrybucji jest to osiągnięcie ciągłości realizowanych usług w rozmaitych warunkach otoczenia, co jest możliwe wyłącznie dzięki osiągnięciu wysokiego poziomu niezawodności, a także odporności tychże systemów. Stwierdzenie to potwierdza zasadność rozpatrywania niezawodności i odporności w sposób komplementarny i brak aprobaty dla podejść akcentujących tylko i wyłącznie jedną z kategorii będących przedmiotem niniejszego artykułu.

Literatura

1. Kramarz M., *Elementy logistyczne obsługi klienta w sieciach dystrybucji. Pomiar, ocena, strategie*, Wydawnictwo Difin, Warszawa 2014.
2. Bukowski L. A.: *A unified model of dependability and resilience for complex systems*. Proceedings of the ESREL 2014 Conference, Wrocław, 2014.
3. Macha E.: *Niezawodność maszyn*. Politechnika Opolska, Opole 2001, s. 7.
4. Laprie J. C. (ed.): *Dependability: Basic Concepts and Terminology*. Springer-Verlag, 1992.
5. Peck, H., *Supply chain vulnerability, risk and resilience*, w: Waters, D., (ed.), *Global Logistics. New directions in supply chain management*, Kogan Page, London 2010.
6. Sheffi Y., Rice Jr, J. B.: *A supply Chain View of the resilient Enterprise*, MIT Sloan management review, 47(1).
7. <http://www.oxforddictionaries.com/definition/english/resilience>
8. Ponomarov S.Y. & Holcomb M., *Understanding the concept of supply chain resilience*, The International Journal of Logistics Management, Vol. 20 No. 1, 2009.
9. Kramarz W., *Modelowanie przepływów materiałowych w sieciowych łańcuchach dostaw. Odporność sieciowego łańcucha dostaw wyrobów hutniczych*. Difin, Warszawa 2013.
10. Stavros T. Ponis, *Supply Chain Resilience: Definition Of Concept And Its Formative Elements*. The Journal of Applied Business Research 5/28, Cranfield University, 2012.
11. Bukowski L. A.: *Koncepcja modelowania ciągłości procesów logistycznych*, w: *Logistyka*, nr 3/2014.
12. Korczak J.: *Inżynieria procesów logistycznych*. Wydawnictwo Uczelniane Wyższej Szkoły Gospodarki w Bydgoszczy. Bydgoszcz 2013, s.93
13. Hamel, G., & Valikangas, L. , *The quest for resilience*. Harvard Business Review, 81(9), 2003.
14. Snyder, L. V., Z. Atan, P. Peng, Y. Rong, A. Schmitt, and B. Sinsoysal, *OR/MS models for supply chain disruptions: A review*, IIE Transactions, 48(2), 89-109, 2006.

Niezawodność systemów dystrybucji a ich odporność na działanie szkodliwych czynników zewnętrznych

Streszczenie

Artykuł ma na celu zaprezentowanie i dokonanie wyczerpującej interpretacji dostępnych w literaturze światowej definicji niezawodności oraz odporności na działanie szkodliwych czynników zewnętrznych prezentowanych przez systemy dystrybucji wyrobów. W artykule wskazano ponadto sposób oddziaływania wyżej wymienionych kategorii na zapewnienie ciągłości realizowanych procesów, która została określona przez autora jako jeden z najistotniejszych celów systemów dystrybucji. Wskazano również zależności pomiędzy stopniem zaburzenia warunków otoczenia, a pojmowaniem kategorii niezawodności i odporności systemów dystrybucji. Artykuł ma charakter poglądowy i pełni rolę systematyzacji treści literaturowych w zakresie zarządzania niezawodnością systemów dystrybucji oraz ich odporności na działanie szkodliwych czynników zewnętrznych.

Dependability of distribution systems and their resilience to harmful external influences

Abstract

This article is designed to present a comprehensive interpretation of distribution systems' dependability and resilience definitions available in the world literature. The article further provides the influence of categories mentioned above on ensuring the processes continuity. This impact was defined by the author as one of the most important purposes of distribution systems. The article also points out the relationship between the degree of abnormal environmental conditions and the understanding of distribution systems' dependability and resilience categories. The characteristics of the paper is theoretical and its the main objective is to systematize the literature in the context of dependability management of distribution systems and their resilience to harmful external factors.

Magdalena Zorychta¹

Metodologia wytwarzania wycisku pod model dzielony w protetyce stomatologicznej

1. Wstęp

Protetyka dentystyczna, jako obszerny dział stomatologii zajmuje się w głównej mierze rekonstrukcją braków zębowych pacjenta oraz odbudową zębów zniszczonych na skutek różnego rodzaju zdarzeń.

Dzięki zastosowaniu dostępnych na rynku materiałów oraz technologii, możliwa jest odbudowa uzębienia w celu przywrócenia pierwotnych funkcji całego układu stomatognatycznego, do którego należą między innymi funkcja żucia, poprawnej fonetyki ale także ogólna estetyka twarzy.

Istnieje wiele możliwości konstrukcyjnych protez zębowych, z których najistotniejszymi są ilość oraz jakość pozostałego uzębienia ale także rozmieszczenie braków zębowych w stosunku do uzębienia pozostałego. Występują braki całkowite i braki częściowe.

W pierwszym przypadku, lekarz stomatolog oraz technik dentystyczny nie mają dużego pola do popisu. W tym przypadku można zastosować całkowitą protezę akrylową, ewentualnie jeśli w jamie ustnej pacjenta występują odpowiednie warunki można przeprowadzić zabieg implantacji i zaopatrzyć pacjenta w protezę opartą na implantach, tzw. overdentures [1].

W przypadku częściowych braków uzębienia, spektrum działania lekarza oraz technika, jest bardzo duże, ze względu bogactwa materiałowego oraz technologicznego dzisiejszej protetyki stomatologicznej.

W celu uzupełnienia braków zębowych zastosowane mogą zostać uzupełnienia stałe, takie jak korony oraz mosty wykonane z różnych technologiach, konstrukcje protetyczne stałe oparte na implantach i wiele innych. Można także zastosować uzupełnienia ruchome które dzielimy na osiadające śluzówkowe, do których należą protezy akrylowe częściowe, a także protezy ozębnowo - śluzówkowe. Są to tzw. protezy szkieletowe, w której siły przekazywane są w jamie ustnej na podłoże, które stanowią: błona śluzowa, ozębna i kość.

Bezpośrednim oparciem jest nieruchoma część błony śluzowej podniebienia i wyrostków zębodołowych oraz ozębna tych zębów, z którymi proteza znajduje się w kontakcie [1 ÷ 3].

Leczenie protetyczne obejmuje działalność profilaktyczną, leczniczą

¹ magdalena.zorychta@polsl.pl, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://www.polsl.pl/Strony/Witamy.aspx>

i rehabilitacyjną, obejmującą w swym zakresie [4]:

- uzupełnianie braków tkanek własnych zębów, brakującego uzębienia jak i braków części wyrostka zębodołowego;
- leczenie zaburzeń czynnościowych w postaci patologicznego starcia zębów, parafunkcji, zespołu zgryzu urazowego;
- protetyczno - ortopedyczne leczenie SSŻ, zaburzeń czynności mięśni żucia i wad rozwojowych oraz przypadków pourazowych oraz pooperacyjnych w zakresie twarzowej części czaszki;
- leczenie protetyczne schorzeń przyzębia;
- leczenie protetyczne dzieci i młodocianych;
- zaopatrzenie protetyczne na bazie implantów dentystycznych;
- poprawę estetyki twarzy i stanu psychicznego.

Wyróżniamy następujące rodzaje protez stomatologicznych [5-6]:

Ze względu na przenoszenie sił mięśni żwaczowych:

- ozębnowe (nie osiadające) - protezy, które przenoszą siły poprzez ozębną i nie podlegają osiadaniu;
- śluzówkowe (osiadające) - protezy, które przenoszą siły poprzez błonę śluzową i ulegają osiadaniu na skutek zmianą w podłożu protetycznym na skutek ucisku;
- śluzówkowe - ozębnowe protezy mające cechy obu wyżej wymienionych.

Ze względu na umocowanie:

- stałe - protezy, których nie można zdjąć bez uszkodzenia;
- ruchome - protezy, które mogą być nakładane i zdejmowane.

Ze względu na rozległość uzupełnianych braków:

- protezy uzupełniające braki w obrębie zęba (wkłady koronowe, nakłady koronowe, wkłady kk, korony częściowe i całkowite);
- protezy uzupełniające braki częściowe (protezy częściowe);
- protezy uzupełniające braki całkowite (protezy całkowite).

Ze względu na materiał użyty do ich wykonania:

- jednolite;
- metalowe (ze stopów złota, chromowo-niklowe, chromowo - kobaltowe i inne);
- niemetalowe (akrylowe, porcelanowe, z materiałów kompozycyjnych i inne);

- złożone (metalowo-akrylowe, metalowo - porcelanowe, metalowo-kompozycyjne).

Ze względu na czas wykonania po usunięciu zębów:

- protezy natychmiastowe - protezy wykonane przed usunięciem zębów oraz nałożone natychmiast po ich usunięciu;
- protezy wczesne - protezy wykonane i założone przed ostatecznym wygojeniem wyrostka zębodołowego;
- protezy wykonane we właściwym czasie, to jest po wygojeniu wyrostków zębodołowych.

Ze względu na okres na który zostały wykonane:

- tymczasowe - protezy wykonane na krótki okres użytkowania;
- trwałe (ostateczne) - protezy wykonane na długi, kilkuletni okres użytkowania.

2. Materiały i metody

Proces tworzenia modelu dzielonego rozpoczyna się od dobrania masy alginatowej. Masa służy do odzwierciedlenia kształtu zębów pacjenta. W celu odpowiedniego przygotowania substancji, umieszczono w naczyniu masę, a następnie dodano wodę destylowaną w stosunku 2:1. Po tym całość energicznie mieszano przez około 30 sekund. Masa uzyskała różowy kolor, przykład rys. 1.



Rysunek 1. Przykład masy alginatowej firmy Kromopan

Podczas procesu istotny był czas, po którym masa alginatowa, która nie była już mieszana. Wg. producenta w 60 sekund po zakończeniu mieszania, gotową masę umieszczono w jamie ustnej pacjenta, przykład rys. 2, 3.



Rysunek 2. Proces odważania proszku masy alginatowej



Rysunek 3. Odmierzona odpowiednia ilości wody w stosunku do masy alginatowej

Po wytworzeniu masy alginatowej, kolejnym etapem było nałożenie przygotowanej substancji na łyżce. Łyżki wykonywane są z materiałów polimerowych, z reguły są przezroczyste, aby można obserwować ich stopień wypełnienia. Istotne jest, aby łyżka została wypełniona szybko i sprawnie, przykład rys. 4, 5.



Rysunek 4. Naczynia używane w procesie mieszania oraz nakładania masy alginatowej



Rysunek 5. Nakładanie masy alginatowej na łyżkę

Dokładnie wykonanie modelu dzielonego jest istotne, gdyż wpływa ono na dalsze etapy uzupełnień protetycznych. Źle wykonany model, doprowadzi do błędów w późniejszych etapach.

Kolejnym etapem w tworzeniu wycisku pod model dzielony było wykonanie właściwego odwzorowania układu stomatognatycznego. Nałożoną masę alginatową na łyżce umieszczono w jamie ustnej pacjenta, a następnie dociśnięto do łuku zębowego. Należało przy tym zachować ostrożność, aby fragmenty masy, które mogą spłynąć w trakcie przeprowadzania procesu, nie utknęły w przełyku pacjenta, przykład rys. 6.



Rysunek 6. Pobieranie wycisku z układu stomatognatycznego

Formę w jamie ustnej pacjenta trzymano około 30 sekund, czyli do momentu kiedy forma przestała być bardzo elastyczna. Następnie bardzo ostrożnie wyciągnięto łyżkę, w celu dokładnego odwzorowania układu stomatognatycznego pacjenta, przykład rys. 7.



Rysunek 7. Uzyskany wycisk z układu stomatognatycznego

Następnym etapem, gdy wycisk był już gotowy było nałożenie na niego gipsu dentystycznego. Aby uzyskać sam gips, należało zastosować się do instrukcji podanych przez producenta. Natomiast sam proces jest podobny do wytwarzania masy alginatowej. Po przygotowaniu masy gipsowej uzupełniono ubytki w wcześniejszym wycisku. Szczególną uwagę zwrócono na to aby dokładnie wypełnić wszystkie szczeliny, przykład rys. 8.



Rysunek 8. Odlew gipsowy

W celu dokładnego wypełnienia wszystkich szczelin, wyciski wraz z łyżkami umieszczono na stole wibracyjnym, którego zadaniem było rozprowadzanie

gipsu po całym wycisku. Podczas nakładania gipsu zwrócono uwagę aby nałożyć jego odpowiednią ilość, gdyż zbyt mała może doprowadzić do poważnych problemów podczas wycinania modelu.

Po zastygnięciu gipsu, wydobyto gotowy model łuku zębowego. Aby to zrobić należało w pierwszej kolejności oddzielić 2 fazy za pomocą odpowiednich narzędzi - podważano je nożykiem protetycznym.

Po pozbyciu się naddatku gipsu, kolejnym etapem było frezowanie. Oczywiście frezowanie należało wykonać z należytą dokładnością i ostrożnością, tak aby nie uszkodzić modelu, przykłady rys. 9 ÷ 11.



Rysunek 9. Frezy stomatologiczne [7]



Rysunek 10. Model gipsowy – łuk górny



Rysunek 11. Model gipsowy - łuk dolny

3. Wnioski

Wytwarzanie modelu dzielonego posiada jedną zasadniczą zaletę. Jest stosunkowo łatwy w wykonaniu oraz wiernie odwzorowuje łuk zębowy. Kolejną zaletą jest cena. Koszty wykonania takiego modelu, nie są zbyt wysokie. Głównym problemem, które pojawił się w trakcie wytwarzania modelu, było wydobycie wycisku, bez uszkodzenia go z jamy ustnej fantomu.

W przypadku wyciągania wycisków u żywych pacjentów, może to sprawić nie lada problem, co jest zdecydowaną wadą tej metody. Kolejną wadą metody, jest czasochłonność przy oddzielaniu masy alginatowej od gipsu. Tą czynność należy wykonywać z wysoką precyzją, gdyż głównie od niej zależeć będzie ostateczna postać modelu. Dodatkowo łatwo podczas tego fragmentu o pomyłkę, gdyż kolor zastygniętej masy gipsowej i alginatowej, jest bardzo podobny. Wykonanie modelu dzielonego oczywiście nie jest pełnym procesem leczenia pacjenta, a tylko wstępem, przygotowaniem. Jest to jednak niezbędne do dalszych kroków w protetyce.

Literatura

1. Budkiewicz A., *Protezy szkieletowe.*, PZWL, Warszawa, 2004.
2. Spiechowicz Eugeniusz, *Protetyka stomatologiczna*, PZWL, Warszawa, 2010, wyd.6
3. www.primadent-lublin.pl/protetyk02.htm
4. www.doz.pl/zdrowie/h961-Uklad_stomatognatyczny
5. Stanisław W. Majewski Stanisław W. Majewski, *Współczesna protetyka stomatologiczna. Podstawy teoretyczne i praktyka kliniczna.* Elsevier Urban & Partner Wydawnictwo Wrocław 2014, wyd.1
6. www.eduteka.pl/doc/ogolna-charakterystyka-protezy-stalych
7. Lehmann K.M., *Propedeutyka stomatologii zachowawczej i protetyki*, Hellwing E. Urban & Partner, Wrocław 1994

Dorota Babilas¹, Joanna Bok-Badura², Piotr Dydo³

Badania nad elektrodialitycznym zmiękczeniem solanek kopalnianych

1. Wprowadzenie

Solanek kopalniane (stężenie $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} > 42 \text{ g/l}$), charakteryzują się zróżnicowanym stężeniem substancji rozpuszczonych; zawierają m.in. jony wapnia i magnezu. Ich obecność, określana jako twardość, utrudnia utylizację wód kopalnianych. W związku z tym bardzo ważne jest przeprowadzenie wstępnego oczyszczania solanki przed jej właściwą obróbką [1].

Do konwencjonalnych metod usuwania twardości wody zalicza się m.in. zmiękczenie na jonitach, a także zmiękczenie chemiczne wapnem lub wapiem i sodą. Niestety ze względu na konieczność usuwania powstałych w wyniku tych procesów roztworów poregeneracyjnych oraz unieszkodliwiania osadów wapiennych metody te są bardzo kosztowne. W związku z tym obecnie istnieje duże zapotrzebowanie na nowe technologie uzdatniania wód podziemnych w celu usprawnienia operacji zmiękczenia wód twardych [2]. W ostatnich latach prowadzone są liczne badania nad zastosowaniem technik membranowych takich jak odwrócona osmoza, nanofiltracja, destylacja membranowa, a także elektrodializa [3-6].

Elektrodializa (ED) jest procesem membranowej separacji substancji jonowych pod wpływem działania prądu stałego, przy zastosowaniu membran kationowymiennych przepuszczalnych tylko dla jonów dodatnich i anionowymiennych przepuszczalnych tylko dla jonów ujemnych. W procesie tym wykorzystuje się transport jonów przez membrany jonowymiennie, zachodzący pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego [5-7]. Dlatego obiecującym sposobem usunięcia z wody zasolonej zanieczyszczeń, a w szczególności jonów Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} powinna być elektrodializa.

¹ Dorota.Babilas@polsl.pl, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska

² Joanna.Bok-Badura@polsl.pl, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska

³ Piotr.Dydo@polsl.pl, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska

2. Cel pracy

Celem pracy było zbadanie transportu jonów wielowartościowych (Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-}), stanowiących zanieczyszczenia wód zasolonych przez membrany jonowymienne, a także określenie wpływu gęstości prądu oraz typu zastosowanych membran na strumień molowy transportowanych jonów (J_i). Uzyskane wyniki powinny pozwolić na określenie efektywności procesu elektrodializy jako metody zmiękczenia solanek kopalnianych.

3. Materiały i metody

W ramach współpracy z Zakładem Odsalania Dębieńsko otrzymano próbki wody miernie zasolonej i zasolonej z kopalni KWK "Budryk", a także zatężonej solanki po odwróconej osmozie oraz ługów pokryształizacyjnych wytwarzanych we wspomnianym zakładzie w wyniku stosowanej technologii odsalania.

Otrzymane próbki poddano badaniu składu chemicznego metodą chromatografii jonowej (IC) za pomocą chromatografu jonowego ICS-5000 (ThermoDionex, USA) wyposażonego w kolumnę anionowymienną AS-19 i kolumnę kationowymienną CS-16. Metoda ta pozwala na równoczesny pomiar stężeń anionów i kationów na dwóch niezależnych liniach analitycznych, a także zapewnia wysoką powtarzalność i precyzję analizy.

W celu wyznaczenia strumieni molowych jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} i SO_4^{2-} przeprowadzono serię elektrodializ zgodną z opracowanym planem eksperymentu. D-optimalny plan eksperymentu przygotowano z uwzględnieniem zależności liniowych oraz interakcji zmiennych niezależnych – gęstości prądu oraz stężenia jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} oraz SO_4^{2-} w diluacie. Badane zakresy oraz plan eksperymentu przedstawiono w tabelach 1 i 2. Przyjęte zakresy ustalono w oparciu o założenie, iż w procesie elektrodializy początkowe stężenie poszczególnych jonów diluatu nie będzie mniejsze niż w solance z KWK "Budryk". Koncentrat stanowił 0,1M NaCl.

Tabela 1. Zakresy pomiarowe dla sporządzenia planu eksperymentu

zmienna	wartość minimalna	wartość maksymalna
C , g/l	0,07	0,7
j , A/m ²	90	900

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 2. Plan eksperymentu sporządzony za pomocą programu statystycznego

Nr eksperymentu	$C Mg^{2+}$, g/l	$C Ca^{2+}$, g/l	$C SO_4^{2-}$, g/l	$C Na^+$, g/l	j , A/m ²
1.	0,54	0,54	0,54	14,7	292,5
2.	0,39	0,39	0,39		495
3.	0,70	0,70	0,70		900
4.	0,70	0,70	0,70		90
5.	0,07	0,07	0,07		900
6.	0,23	0,23	0,23		292,5
7.	0,07	0,07	0,07		900
8.	0,07	0,07	0,07		90

Źródło: Opracowanie własne

4. Analiza wyników

4.1. Skład chemiczny pobranych próbek wody

W pierwszym etapie przeprowadzono badania składu chemicznego próbek wód kopalnianych. W tabelach 3 i 4 przedstawiono skład chemiczny badanych próbek wody. Zgodnie z klasyfikacją w polskim górnictwie, w zależności od sumy zawartości jonów chlorkowych i siarczanowych, wody dołowe dzieli się na cztery grupy:

I - wody pitne, zawartość $Cl^- + SO_4^{2-} \leq 0,6$ g/l

II - wody przemysłowe, zawartość $Cl^- + SO_4^{2-} = 0,6 - 1,8$ g/l

III - wody miernie zasolone, zawartość $Cl^- + SO_4^{2-} = 1,8 - 42$ g/l

IV - solanki, zawartość $Cl^- + SO_4^{2-} \geq 42$ g/l

Tabela 3. Skład jonowy pobranych próbek wody - aniony

Oznaczenie próbki	Cl^- g/l	SO_4^{2-} mg/l	F^- mg/l	NO_2^- mg/l	Br^- mg/l	NO_3^- mg/l	HCO_3^- mg/l	CO_3^{2-} mg/l
solanka	25,0	839,0	<0,4	0,6	48,8	8,2	196,0	0,2
miernie zasolona	19,9	292,0	<0,4	2,2	43,8	9,3	193,0	0,2
reject RO	32,5	605,0	0,8	<0,5	70,5	20,7	-	-
ługi pokryst.	215,6	555,0	5,0	26,8	1070,0	304,0	-	-

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 4. Skład jonowy pobranych próbek wody - kationy

Oznaczenie próbki	Na ⁺ , g/l	Mg ²⁺ , mg/l	Ca ²⁺ , mg/l	Li ⁺ , mg/l	K ⁺ , mg/l	Sr ²⁺ , mg/l
solanka	14,7	689,0	618,0	1,8	186,0	16,7
miernie zasolona	11,4	580,0	466,0	1,6	115,0	12,7
reject RO	19,7	986,0	798,0	2,6	210,0	21,6
ługi pokryst.	98,2	19200,0	7300,0	57,3	5720,0	307,0

Źródło: Opracowanie własne

Ze względu na skład chemiczny badane próbki można więc zakwalifikować do następujących grup:

- grupa III (woda miernie zasolona, reject RO, solanka KWK Budryk),
- grupa IV (ługi pokrystalizacyjne).

4.2. Badanie wpływu liniowej szybkości przepływu diluatu na strumień molowy jonów Ca²⁺ i Mg²⁺

W celu zbadania wpływu liniowej szybkości przepływu diluatu na strumień molowy jonów Ca²⁺ i Mg²⁺ przeprowadzono serię trzech elektrodializ przy różnych liniowych szybkościach przepływu (1; 2,5; 5 cm/s) oraz stałej gęstości prądu 250 A/m². Skład roztworu diluatu odpowiadał wodzie miernie zasolonej z KWK "Budryk", jako roztwór koncentratu użyto 0,1M NaCl natomiast jako roztwór elektrodowy 1M Na₂SO₄. W celu zbadania zmiany stężenia badanych jonów w trakcie elektrodializy pobierano próbki koncentratu, następnie przeprowadzono analizę ich składu chemicznego metodą chromatografii jonowej. W kolejnym etapie wykreślono zależność $C_i V/S = f(t)$ (gdzie, C_i - stężenie molowe, mol/dm³, V - objętość, dm³, S - powierzchnia aktywna membrany), z nachylenia krzywej wyznaczono strumień danego jonu i porównano ze strumieniami odpowiadającymi pozostałym liniowym szybkościom przepływu.

Tabela 5. Zależność strumieni molowych jonów Mg²⁺ i Ca²⁺ od liniowej szybkości przepływu

Liniowa szybkość przepływu w , cm/s	$J_{Mg^{2+}} \cdot 10^6$, mol/(s·m ²)	$J_{Ca^{2+}} \cdot 10^6$, mol/(s·m ²)
1	110 ± 2	68 ± 2
2,5	110 ± 2	68 ± 2
5	110 ± 1	68 ± 1

Źródło: Opracowanie własne

W tabeli 5 zestawiono wyznaczone molowe strumienie badanych jonów oraz odpowiadające im szybkości przepływu. Stwierdzono, że w badanym zakresie liniowa szybkość przepływu nie ma wpływu na strumień molowy jonów Mg^{2+} . Dla każdej badanej liniowej szybkości przepływu, strumień molowy Mg^{2+} jest taki sam. Identyczną zależność zaobserwowano w przypadku jonów Ca^{2+} . Strumień molowy jonów Ca^{2+} w zależności od szybkości przepływu nie zmieniał się. Analiza zamieszczonych w tabeli 5 wyników pozwala stwierdzić, że nie różnią się w sposób statystycznie istotny. W związku z tym w planie eksperymentu pominięto zakładaną zmienną niezależną jaką była liniowa szybkość przepływu i każdy eksperyment przeprowadzono przy szybkości 2,5 cm/s.

4.3. Strumień molowy jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} przez membrany

W celu wyznaczenia strumieni molowych jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} i SO_4^{2-} przeprowadzono serię elektrodializ zgodnie z opracowanym planem eksperymentu. W trakcie elektrodializ pobierano próbki koncentratu, a następnie przeprowadzono analizę ich składu chemicznego metodą chromatografii jonowej. W kolejnym etapie wykreślono zależność $C \cdot V/S = f(t)$ i z nachylenia krzywej wyznaczono strumień molowy danego jonu. Stopień odsolenia diluatu dla każdego eksperymentu wynosił 10%. Zestawienie strumieni molowych poszczególnych jonów przez membrany jonowymienne różnych producentów przedstawiono w tabelach 6, 7 i 8.

Tabela 6. Strumień molowy jonów Mg^{2+} dla poszczególnych eksperymentów oraz typów membran

Nr eksp.	$C Mg^{2+}$, g/l	j , A/m ²	J , mol/(s·m ²)	
			Neosepta AMX-CMS	Ralex AM(H)-CM(H)
1.	0,54	292,5	$3,00 \cdot 10^{-6} \pm 0,01 \cdot 10^{-6}$	$9,36 \cdot 10^{-5} \pm 0,02 \cdot 10^{-5}$
2.	0,39	495	$7,47 \cdot 10^{-6} \pm 0,29 \cdot 10^{-6}$	$11,3 \cdot 10^{-5} \pm 0,21 \cdot 10^{-5}$
3.	0,70	900	$1,11 \cdot 10^{-4} \pm 0,03 \cdot 10^{-4}$	$2,94 \cdot 10^{-4} \pm 0,05 \cdot 10^{-4}$
4.	0,70	90	$2,42 \cdot 10^{-6} \pm 0,09 \cdot 10^{-6}$	$4,08 \cdot 10^{-5} \pm 0,03 \cdot 10^{-5}$
5.	0,07	900	$1,36 \cdot 10^{-5} \pm 0,02 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-5} \pm 0,08 \cdot 10^{-5}$
6.	0,23	292,5	$8,05 \cdot 10^{-7} \pm 0,42 \cdot 10^{-7}$	$4,07 \cdot 10^{-5} \pm 0,17 \cdot 10^{-5}$
7.	0,07	900	$1,42 \cdot 10^{-5} \pm 0,03 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-5} \pm 0,07 \cdot 10^{-5}$
8.	0,07	90	$3,79 \cdot 10^{-7} \pm 0,09 \cdot 10^{-7}$	$1,99 \cdot 10^{-6} \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 7. Strumień molowy jonów Ca^{2+} dla poszczególnych eksperymentów oraz typu membran

Nr eksp.	$C Ca^{2+}$, g/l	j , A/m ²	J , mol/(s·m ²)	
			Neosepta AMX-CMS	Ralex AM(H)-CM(H)
1.	0,54	292,5	$5,60 \cdot 10^{-6} \pm 0,09 \cdot 10^{-6}$	$7,59 \cdot 10^{-5} \pm 0,08 \cdot 10^{-5}$
2.	0,39	495	$1,28 \cdot 10^{-5} \pm 0,02 \cdot 10^{-5}$	$8,67 \cdot 10^{-5} \pm 0,12 \cdot 10^{-5}$
3.	0,70	900	$9,04 \cdot 10^{-5} \pm 0,35 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4} \pm 0,04 \cdot 10^{-4}$
4.	0,70	90	$3,45 \cdot 10^{-6} \pm 0,11 \cdot 10^{-6}$	$3,65 \cdot 10^{-5} \pm 0,06 \cdot 10^{-5}$
5.	0,07	900	$1,03 \cdot 10^{-5} \pm 0,03 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-5} \pm 0,2 \cdot 10^{-5}$
6.	0,23	292,5	$2,72 \cdot 10^{-6} \pm 0,15 \cdot 10^{-6}$	$2,65 \cdot 10^{-5} \pm 0,17 \cdot 10^{-5}$
7.	0,07	900	$1,15 \cdot 10^{-5} \pm 0,04 \cdot 10^{-5}$	$2,51 \cdot 10^{-5} \pm 0,08 \cdot 10^{-5}$
8.	0,07	90	$4,87 \cdot 10^{-7} \pm 0,10 \cdot 10^{-7}$	$4,61 \cdot 10^{-6} \pm 0,27 \cdot 10^{-6}$

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 8. Strumień molowy jonów SO_4^{2-} dla poszczególnych eksperymentów oraz typów membran

Nr eksp.	$C SO_4^{2-}$, g/l	j , A/m ²	J , mol/(s·m ²)	
			Neosepta AMX-CMS	Ralex AM(H)-CM(H)
1.	0,54	292,5	$2,37 \cdot 10^{-6} \pm 0,10 \cdot 10^{-6}$	$8,54 \cdot 10^{-6} \pm 0,11 \cdot 10^{-6}$
2.	0,39	495	$4,42 \cdot 10^{-6} \pm 0,21 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^{-5} \pm 0,44 \cdot 10^{-5}$
3.	0,70	900	$2,36 \cdot 10^{-5} \pm 0,09 \cdot 10^{-5}$	$4,38 \cdot 10^{-5} \pm 0,07 \cdot 10^{-5}$
4.	0,70	90	$9,15 \cdot 10^{-7} \pm 0,48 \cdot 10^{-7}$	$2,38 \cdot 10^{-6} \pm 0,08 \cdot 10^{-6}$
5.	0,07	900	$4,95 \cdot 10^{-6} \pm 0,25 \cdot 10^{-6}$	$6,23 \cdot 10^{-6} \pm 0,82 \cdot 10^{-6}$
6.	0,23	292,5	$1,27 \cdot 10^{-6} \pm 0,08 \cdot 10^{-6}$	$3,64 \cdot 10^{-6} \pm 0,13 \cdot 10^{-6}$
7.	0,07	900	$3,77 \cdot 10^{-6} \pm 0,15 \cdot 10^{-6}$	$6,13 \cdot 10^{-6} \pm 0,01 \cdot 10^{-6}$
8.	0,07	90	$9,06 \cdot 10^{-8} \pm 0,13 \cdot 10^{-8}$	$9,33 \cdot 10^{-7} \pm 0,22 \cdot 10^{-7}$

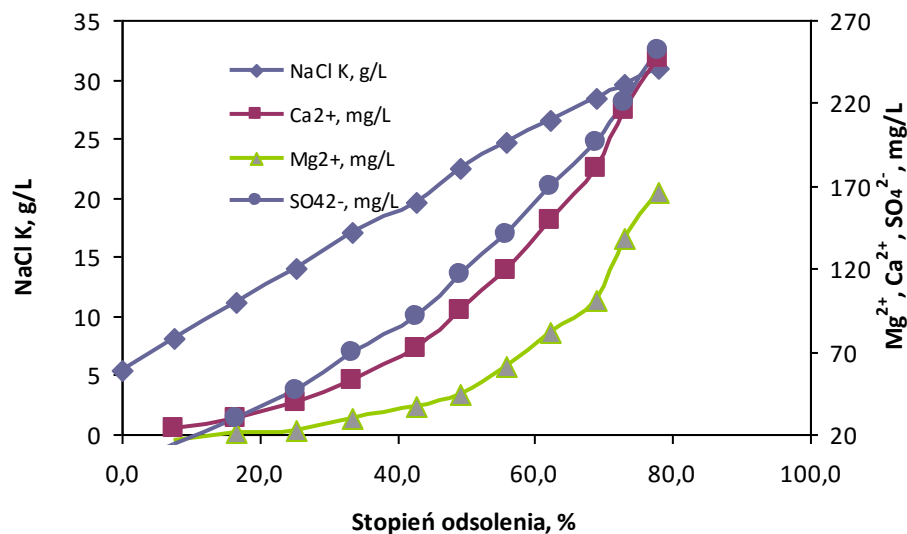
Źródło: Opracowanie własne

W wyniku analizy zestawienia strumieni molowych wybranych jonów w tabelach od 6 do 8 stwierdzono, że typ zastosowanej membrany ma wpływ na strumienie molowe badanych jonów. W przypadku zastosowania selektywnej dla jonów jednododatnich membrany CMS (Neosepta, Japonia) obserwuje się mniejszy strumień jonów wapnia i magnezu przez membranę, co potwierdza jej monojonoselektywne właściwości. Analiza otrzymanych wyników pozwoliła również stwierdzić, że mniejsze strumienie jonów SO_4^{2-} zaobserwowano dla membran AMX (Neospeta) w porównaniu do membran AM(H) (Ralex). W związku z tym do kolejnych badań wybrano membrany Neosepta AMX-

CMS. Na podstawie analizy otrzymanych wyników stwierdzono również, że zastosowana gęstość prądu ma znaczący wpływ na wartość strumieni molowych badanych jonów. Im mniejsza gęstość prądu przy, której prowadzi się ED tym mniejszy strumień molowy jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} i SO_4^{2-} przez membrany jonowymienne.

4.4. Elektrodialityczne zmiękczenie wód zasolonych na przykładzie wody pochodzącej z kopalni KWK "Budryk"

W oparciu o otrzymane wyniki badań przeprowadzono elektrodialityczne odsalanie wody zasolonej z kopalni KWK „Budryk” przy gęstości prądu 250 A/m^2 do jak największego stopnia odsolenia. Na wykresie 1 zaprezentowano zmianę stężenia NaCl , Mg^{2+} , Ca^{2+} oraz SO_4^{2-} w koncentracji w zależności od stopnia odsolenia diluatu.



Wykres 1. Zależność zmiany stężenia NaCl , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} w koncentracji ED od stopnia odsolenia diluatu, $j = 250 \text{ A/m}^2$ [opracowanie własne]

W przypadku 80% odsolenia roztworu diluatu dla gęstości prądu 250 A/m^2 koncentrat zawierał jedynie 170 mg/l Mg^{2+} , 250 mg/l Ca^{2+} oraz $260 \text{ mg/l SO}_4^{2-}$. W związku z tym stężenie jonów magnezu w koncentracji w odniesieniu do diluatu początkowego zmniejszyło się czterokrotnie, stężenie jonów wapnia było 2,5 razy mniejsze natomiast stężenie jonów siarczanowych(VI) 3 razy mniejsze.

5. Podsumowanie

W prezentowanej pracy dokonano oceny możliwości zastosowania elektrodializy jako metody zmiękczenia solanek kopalnianych. Określono wpływ zastosowanej gęstości prądu oraz typu membran na strumień molowy jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} i SO_4^{2-} przez membrany jonowymienne. Celem pracy było zbadanie możliwości selektywnego usuwania jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} z solanek kopalnianych metodą elektrodializy. Stwierdzono, że wraz ze zmniejszeniem gęstości prądu, przy której prowadzi się proces ED wzrasta selektywność oddzielania jonów chlorkowych od Ca^{2+} , Mg^{2+} oraz SO_4^{2-} badaną metodą. Na transport ww. jonów do roztworu koncentratu ma również wpływ typ zastosowanych membran jonowymiennych. W przypadku zastosowania selektywnej dla jonów jednododatnich membrany CMS (Neosepta, Japonia) zaobserwowano najmniejszy strumień jonów wapnia i magnezu przez membranę CMS, co potwierdza jej monojonoselektywne właściwości. W związku z tym zastosowanie tego typu membrany powinno umożliwić efektywniejsze usunięcie jonów Ca^{2+} oraz Mg^{2+} z wód kopalnianych. Natomiast w przypadku membran anionowymiennych mniejsze strumienie jonów SO_4^{2-} zaobserwowano dla membran AMX (Neosepta, Japonia). Elektrodialityczne odsalanie wody zasolonej z kopalni KWK „Budryk” przy gęstości prądu 250 A/m^2 z zastosowaniem membran AMX-CMS Neosepta (Japonia) może być obiecującym sposobem usunięcia z wody zasolonej jonów Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} .

Podziękowania

Współautorka Dorota Babilas była stypendystką w ramach projektu "DoktoRIS - Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska" współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Literatura

1. Turek M., *Utylizacja wód zasolonych*, Przemysł Chemiczny 84/6 (2005), s. 434–436
2. Bodzek M., Konieczny K., *Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody*, Ofic. wyd. Projprzem-EKO, Bydgoszcz 2005
3. Galama A.H., Daubaras G., Burheim O.S., Rijnaarts H.H.M., Post J.W., *Seawater electrodialysis with preferential removal of divalent ions*, Journal of Membrane Science 452 (2014), p. 219–228
4. Kabay N., Kahveci H., Ipek Ö., Yüksel M., Separation of monovalent and divalent ions from ternary mixtures by electrodialysis, Desalination 198 (2006), p.74–83

5. Quéménéur F., Schlumpf J.P., Firdaous L., Stitou M., Malériat J.P., Jaouen P., *Modification of ionic composition of natural salt-waters by electrodialysis*, *Desalination* 149 (2002), p. 411–416.
6. Tanaka Y., *Ion exchange membranes fundamentals and applications*, Membrane Science and Technology Series, Elsevier 2007
7. Noble R.D., et al., *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*, Elsevier, 2003

Badania nad elektrodialitycznym zmiękczeniem solanek kopalnianych

W prezentowanej pracy dokonano oceny możliwości zastosowania elektrodializy jako metody zmiękczenia solanek kopalnianych. Określono wpływ zastosowanej gęstości prądu oraz typu membran na strumień molowy jonów Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} przez membrany jonowymienne. Przeprowadzono badania składu chemicznego otrzymanych próbek wody. Stwierdzono, że wraz ze zmniejszeniem gęstości prądu, przy której prowadzi się proces ED wzrasta selektywność oddzielania jonów chlorkowych od Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} badaną metodą. Na transport ww. jonów do roztworu koncentratu ma również wpływ typ zastosowanych membran jonowymiennych. Najmniejsze strumienie jonów Mg^{2+} , Ca^{2+} i SO_4^{2-} zaobserwowano dla membran AMX-CMS (Neosepta, Japonia).

Research on the electrodynamic brine softening

In the presented work the application of electrodialysis with low current density as divalent ions removal method was investigated. The effect of applied electric current density and type of ion-exchange membranes on preferential removal of divalent ions was investigated. Both the cation (Mg^{2+} , Ca^{2+}) and anion divalent ion (SO_4^{2-}) are considered. It was found, that the decrease in current density cause a significant decrease in the rate of transport of divalent ions (Mg^{2+} , Ca^{2+} , and SO_4^{2-}) across IEM during the course of ED. A clear influence of applied current density was observed. A lower applied current density provide better reduction of divalent ions in ED concentrate. Also, the type of IEM had strong effect on the rate of transport of Mg^{2+} , Ca^{2+} , and SO_4^{2-} ions to the concentrate. With monovalent ion selective membranes such as AMX-CMS (Neosepta, Japonia), monovalent cations can be better separated from multivalent ions.

Magdalena Wawrzyczek¹, Bogusław Ziębowicz², Anna Ziębowicz³, Daniel Pakuła⁴

Struktura i własności mechaniczne stopu Co-Cr stosowanego w stomatologii

1. Wstęp

Stopy na osnowie kobaltu stanowią, zaraz po stalach austenitycznych, grupę metalicznych tworzyw przystosowanych do zastosowań na wyroby medyczne, w tym głównie stomatologiczne. O ich przydatności do implantowania zdecydowała wyższa biokompatybilność w środowisku płynów ustrojowych i tkanek oraz większa odporność na korozję szczelinową i wżerową od stali chromowo - niklowo – molibdenowych [1].

Stopy chromowo – kobaltowe, są znane pod nazwą stellitów. Stopy te odznaczają się dużą twardością oraz odpornością na działanie wysokich temperatur. Stelity nie są kowalne, ale kobalt czyni je łatwo płynnymi, co w następstwie pozwala na uzyskanie bardzo precyzyjnych odlewów. Stopy na osnowie kobaltu zaliczone zostały do grupy materiałów o dobrej biokompatybilności [2,3].

2. Cel pracy

Celem pracy było zbadanie własności mechanicznych oraz struktury odlewniczych stopów Co-Cr, firmy *Realloy e.K.* stosowanych w stomatologii oraz porównanie wyników tych badań z danymi producenta.

3. Materiały i metody

Do badań został wybrany stop Co-Cr firmy *Realloy e.K.*, którego skład chemiczny został przedstawiony w tabeli 1.

¹ magdalena.wawrzyczek@polsl.pl, Doktorantka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie

² boguslaw.ziebowicz@polsl.pl, Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Inżynierii Materiałów Biomedycznych

³ anna.ziebowicz@polsl.pl, Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Biomedycznej, Katedra Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych,

⁴ daniel.pakuła@polsl.pl, Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie

Tabela 1.

Skład chemiczny stopu kobaltu firmy *Realloy e. K.* [4]:

Pierwiastek	Co	Cr	Mo	W	Si	Mn	N
% masowy	bazowy	25,0	3,90	10,10	1,60	0,75	0,19

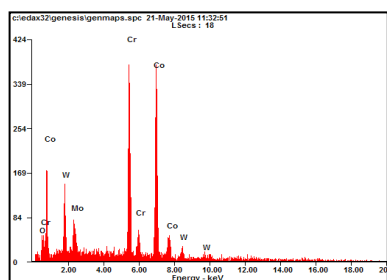
Modele woskowe próbek wykonano metodą traconego wosku [3]. Etapy wytwarzania woskowych modeli, a później odlewów obejmują:

- Wykonanie woskowych modeli, czyli wzorców próbek;
- Przyklejenie do woskowych modeli wzorców kanałów odlewowych;
- Przygotowanie form odlewniczych: umieszczenie na szczycie stożka odlewniczego wzorców woskowych oraz zatopienie ich w masie ogniotrwałej;
- Wyrzewanie form odlewniczych w piecu firmy *Miditherm*, pierwsze w temperaturze 350°C przez 30min, a drugie w temperaturze 850°C-950°C przez 45min mające na celu głównie usunięcie woskowych wzorców w celu otrzymania pustych przestrzeni do wypełnienia płynnym metalem;
- Odlewanie w odlewni indukcyjnej *BEGO formax* metodą odlewania odśrodkowego w temperaturze 1420°C;
- Uwolnienie odlewów z formy odlewniczej i z masy osłaniającej;
- Obróbka mechaniczna [1,2].

4. Analiza wyników

4.1. Analiza składu chemicznego

Analizę składu chemicznego wykonano na obszarach przełomów próbek po próbie udarności przy użyciu spektrometru EDS na mikroskopie skaningowym *Supra 25* firmy *Zeiss*.



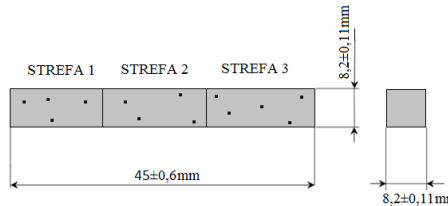
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
OK	00.75	02.96
MoL	05.78	03.80
CrK	28.12	34.10
CoK	50.52	54.05
WL	14.82	05.08
Matrix	Correctio n	ZAF

Rysunek 1. Analiza EDS dla próbki ze stopu Co-Cr

Skład chemiczny stopu Co-Cr (*rysunek 1*) jest porównywalny z danymi, które podaje producent.

4.2. Badanie twardości

Badanie twardości zostało wykonane na twardościomierzu *Rockwella* firmy *Zwick ZHR*. Próbką w celu optymalizacji wyników została podzielona na trzy strefy badania (*rysunek 2*), a jego wyniki zostały przedstawione w *tabeli 2*.



Rysunek 2. Schemat próbki z zaznaczonymi strefami badania

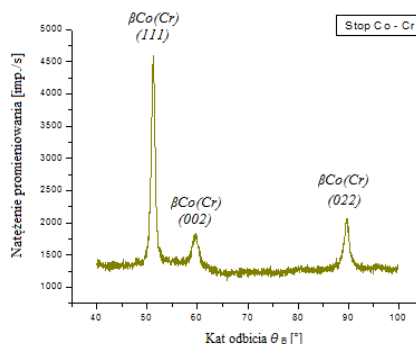
Tabela 2.
Wyniki badania twardości w trzech strefach próbki

Strefa	1	2	2	całość
Średnia (HRA)	67,17	64,85	64,17	65,39

Twardość w poszczególnych strefach próbki jest porównywalna, największą twardość otrzymano w strefie 1- 67,17HRA, co może świadczyć o dokładnym odlaniu próbki w tym miejscu, w strefie 3 twardość wyniosła najmniej 64,17HRA, co może świadczyć o nieprawidłowościach występujących w odlewie. Stopiony metal nie dotarł kanałem odlewniczym do wszystkich brzegów próbki i powstała niewielka pusta przestrzeń w tym miejscu. Średnia twardość wynosi 65,39HRA i jest porównywalna z twardością 305HV (ok. 65,5 HRA), którą podaje producent.±

4.3. Jakościowa rentgenowska analiza fazowa

Na *rysunku 3* przedstawiono dyfraktogram jakościowej analizy fazowej stopu Co-Cr wykonany na dyfraktometrze *X'Pert PRO* firmy *Panalytical*. Na dyfraktogramie zaobserwowano jedynie piki pochodzące od fazy $\beta\text{Co}(\text{Cr})$.



Rysunek 3. Dyfraktogram rentgenowskiej analizy fazowej stopu Co-Cr

4.4. Badanie udarności

Standardowa próbka do badania udarności powinna mieć wymiary według normy ISO 148-1:2009 (E): długość 50mm oraz przekrój kwadratowy o boku 10mm. W przypadku wykonywanych badań wymiary próbki zostały symetrycznie zmniejszone z powodu ograniczonych wymiarów formy odlewniczej i wynosiły: długość 45mm i przekrój kwadratowy o boku 8,2mm, z karbem w kształcie litery U o promieniu zaokrąglenia 1,6mm. Badanie udarności zostało wykonane na młocie typu *Charpy* o energii początkowej 150J. Na *rysunku 4* przedstawiono próbki po badaniu udarności, a w *tabeli 3* zestawiono wyniki pomiarów. Średni wynik udarności wynosi 3,54J/cm².



Rysunek 4. Widok próbek ze stopu Co-Cr po badaniu udarności

Tabela 3.

Wyniki próby udarności stopu Co-Cr

Próbka	1	2	3	4	5
K [J]	13,73	17,66	13,73	15,69	14,71
S [cm ²]	4,26	4,26	4,26	4,26	4,26
KC [J/cm ²]	3,22	4,14	3,22	3,68	3,44
Średnia wartość	3,54J/cm ²				

4.5. Badanie wytrzymałości na rozciąganie

Wytrzymałość na rozciąganie została zbadana przy użyciu maszyny wytrzymałościowej *Zwick Z100*. Próbki po rozciągnięciu pokazano na *rysunku 5*, a wyniki badań w *tabeli 4*.



Rysunek 5. Widok próbek ze stopu Co-Cr po badaniu wytrzymałości na rozciąganie

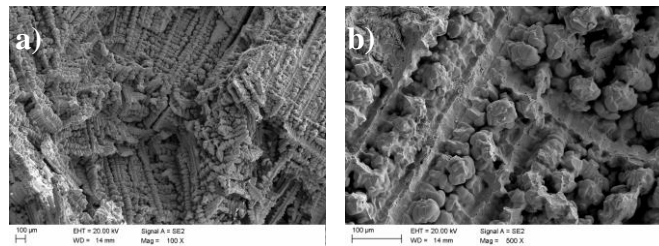
Tabela 4.
Wyniki badania wytrzymałości na rozciąganie dla stopu Co-Cr

Próbka	1	2	3	Średnia
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	461,2	717,7	581,3	586,7
Moduł Younga [GPa]	34,96	12,61	52,48	33,35
Granica plastyczności [MPa]	166	230	200	199
Wydłużenie przy zerwaniu [mm]	0,05	0,21	0,11	0,12

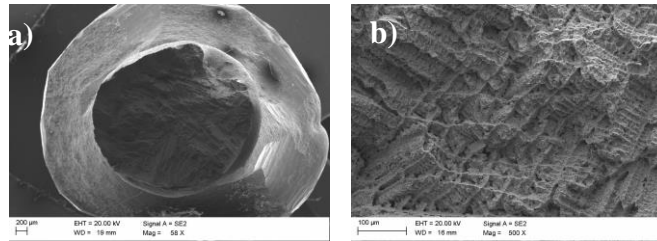
Średnia wytrzymałość na rozciąganie wyniosła 586,7MPa. Moduł Younga osiągnął średnią wartość 33,35GPa, natomiast granica plastyczności wyniosła 199MPa. Wydłużenie po zerwaniu osiągnęło 0,12%.

4.6. Obserwacje przelomów próbek po badaniach udarności oraz wytrzymałości na rozciąganie

Badania topografii powierzchni przelomów po próbie udarności (rysunek 6 i 7) oraz po badaniu wytrzymałości na rozciąganie wykonane na mikroskopie skaningowym *Supra 25* firmy *Zeiss* ujawniły obecność typowej dendrytycznej struktury odlewniczej. Struktura odlewanego stopu Co-Cr charakteryzuje się obecnością porowatości występujących wzdłuż osi dendrytów, pojedynczych pęknięć i rzadzisz. Przelom stopu po obydwu badaniach wykazuje charakter przelomu kruchego.



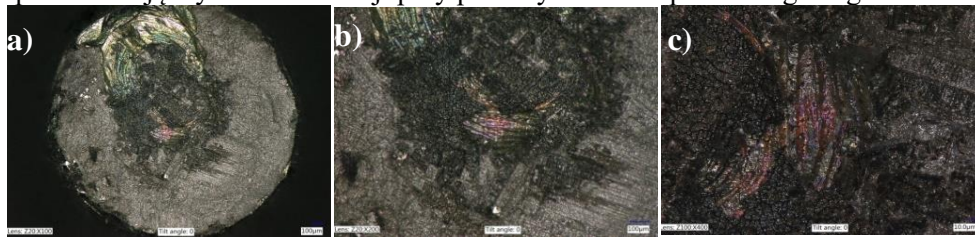
Rysunek 6. Widok przelomów próbki Co-Cr: a) struktura dendrytyczna, b) porowatości pomiędzy dendrytami



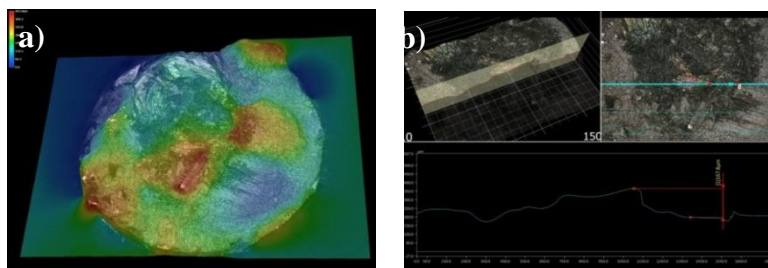
Rysunek 7. Widok przełamów próbki Co-Cr a) przełam po zerwaniu, b), mikropęknięcia i pory w odlewie

4.7. Badania na mikroskopie cyfrowym Keyence VHX-5000

Obserwacja przełomu po próbie rozciągania została przeprowadzona również na cyfrowym mikroskopie *Keyence VHX-5000*. Wyniki badań zostały przedstawione na *rysunkach 8 i 9*. Obserwacja przełamów została przeprowadzona w celu porównania możliwości badawczych mikroskopu laserowego i skaningowego. Obserwacje na mikroskopie *Keyence VHX-5000* potwierdzają wyniki obserwacji przy pomocy mikroskopu skaningowego.



Rysunek 8. Przełam próbki ze stopu Co-Cr obserwowany przy pomocy mikroskopu cyfrowego Keyence VHX 5000 a) widok ogólny, w powiększeniu 100x, b) widok środkowej części próbki, c) powiększenie obszaru krawędzi



Rysunek 9. Obraz 3D próbki po rozciągnięciu wygenerowany komputerowo a) analiza wysokości, b) analiza topografii powierzchni próbki Co-Cr

Badania na mikroskopie cyfrowym *Keyence VHX 5000* próbek po rozciągnięciu dały bardzo dobry obraz topografii powierzchni przełomu próbki (*rysunek 8*). Zaobserwowano przełam kruchy międzidendrytyczny, co zostało również potwierdzone w obserwacjach na mikroskopie skaningowym. Na *rysunku 9*

została przedstawiona analiza wysokości poszczególnych szczegółów na powierzchni przełomu po zerwaniu. Różnica wysokości między najwyższym i najniższym punktem wynosi 160,8 μ m.

5. Podsumowanie

Skład chemiczny został potwierdzony przy użyciu analizy EDS na mikroskopie skaningowym (*rysunek 1*). Stop został prawidłowo odlany, ponieważ posiada skład chemiczny zbliżony do danych producenta. Oprócz podstawowych pierwiastków stopowych (Co, Cr, Mo, W, Si, Mn, N) analiza wykryła także wstępowanie tlenków (zanieczyszczeń), które mogły się przedostać do stopu w czasie odlewania. Twardość stopu została potwierdzona i zgadza się z danymi producenta oraz danymi literaturowymi [5]. Stop Co-Cr według producenta powinien posiadać twardość około 65,5HRA a zbadana twardość wynosi 65,39HRA (*tabela 2*). Na dyfraktogramie stopu Co-Cr (*rysunek 3*) zaobserwowano jedynie piki pochodzące od fazy β Co(Cr), co jest zgodne z danymi literaturowymi [5]. Udarność stopu Co-Cr waha się od 3,22J/cm² do 4,14J/cm² a średnia pomiarów wynosi 3,54J/cm² (*tabela 3*). Wyników udarności nie można porównać z danymi producenta, ponieważ takich nie podaje. Dla stopów stomatologicznych nie ma potrzeby przeprowadzania prób udarności ze względu na marginalną ilość takich właśnie obciążeń podczas pracy elementu w układzie stomatognatycznym. Stop Co-Cr cechuje się wytrzymałością na rozciąganie ze średnią wartością 586,7MPa (*tabela 4*). Wartość modułu Younga dla stopu Co-Cr wyniosła 33,35GPa. Wyniki badań różnią się od danych podanych przez producenta oraz danych literaturowych [7]. Dla stopu Co-Cr wytrzymałość na rozciąganie jest o 34,8% niższa niż podana przez producenta, a granica plastyczności jest niższa aż o 67,5%. Przyczyną takich wyników mógł być niedokładny odlew próbki. Próbki pękały bardzo blisko części chwytowych maszyny wytrzymałościowej, zamiast w części pomiarowej. Przełom próbki ze stopu Co-Cr po próbie udarności, jak i po badaniu odporności na rozciąganie jest kruchy i posiada w swojej strukturze pory, rzadziny i pęknięcia wzdłuż dendrytów. Wszystkie odlane próbki do badań posiadały strukturę dendrytyczną, czyli prawidłową strukturę odlewniczą (*rysunek 6 i 7*).

Tabela 5.

Własność	Dane producenta	Wyniki badań stopu Co-Cr
Twardość [HRA]	305HV10 ok. 65,5 HRA	65,39
Moduł sprężystości [GPa]	200	33,35
Granica plastyczności (R _{0,2}) [MPa]	610	198,6

Wytrzymałość na rozciąganie (R_m) [MPa]	900	586,7
Wydłużenie przy rozciąganiu (A5) [%]	9	0,8
Udarowość [J/cm^2]	brak danych	3,54
Skład chemiczny	Co-bazowy, Cr 25%, W 10,1%, Mo 3,9 %	Co 50,52%, Cr 28,12%, W 14,82%, Mo 5,78%
Skład fazowy	brak danych	β Co(Cr)
Wielkość krystalitów [nm]	brak danych	10,1
Przełom	brak danych	kruchy

Porównanie własności stopu Co-Cr

Biorąc pod uwagę wszystkie wyniki badań, które zostały przedstawione w tabeli 5 i porównane z danymi producenta, można stwierdzić, że struktura i własności mechaniczne stopu Co-Cr firmy *Realloy e.K.* z wyjątkiem wytrzymałości na rozciąganie są porównywalne i zbliżone do danych producenta oraz znajdują swoje potwierdzenie w literaturze. Odchyłki własności badanych stopów w porównaniu z danymi literaturowymi związane są przede wszystkim z błędami popełnionymi podczas odlewania. Należy także zwrócić uwagę na obciążenia dynamiczne, które mogą wystąpić w metalowych elementach protez stomatologicznych w czasie nieprzewidzianych (nagłych) obciążeń udarowych. Wyniki takich badań powinny być dostępne jako własności charakterystyczne danego stopu bez względu na jego zastosowanie. Warto zastanowić się jakie własności udarowe powinna posiadać wtedy proteza stomatologiczna, aby nie wyrządziła szkód w układzie stomatognatycznym pacjenta.

Literatura

1. Marciniak J., Kaczmarek M., Ziębowicz A. *Biomateriały w stomatologii*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice (2008)
2. Craig R., Powers J., Wataha J., *Materiały stomatologiczne*, Wydawnictwo Medyczne Urban & Partner, Wrocław (2000)
3. Kordasz P., Wolanek Z. *Materialoznawstwo protetyczno – stomatologiczne*, Wydanie IV uzupełnione, Państwowy zakład wydawnictw lekarskich, Warszawa (1983)
4. <http://www.realloy.net/en/>
5. Surowska B. *Biomateriały metalowe oraz połączenia metal-ceramika w zastosowaniach stomatologicznych*, Wydawnictwa uczelniane, Lublin (2009)
6. Surowska B. *Kształtowanie składu chemicznego i struktury stopów Co-Cr-Ni-Mo jako biomateriałów*, Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin (1997)
7. <http://www.openaccesslibrary.com/vol117/3.pdf>

Struktura i własności mechaniczne stopu Co-Cr stosowanego w stomatologii

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań stopu Co-Cr firmy *Realloy e.K.*, stosowanego w stomatologii oraz porównanie ich z danymi producenta. W celu przeprowadzenia badań porównawczych konieczne było wykonanie odpowiednich próbek, które polegało na przygotowaniu woskowego modelu próbki, odśrodkowym odlewaniu oraz obróbce mechanicznej. Na odpowiednio przygotowanych próbkach zostało przeprowadzone badanie udarności, badanie wytrzymałości na rozciąganie, badania mikroskopowe (obserwacja przełomów, analiza EDS, badania na mikroskopie cyfrowym Keyence VHX-5000) badanie twardości oraz jakościowa rentgenowska analiza fazowa. Badania zostały uzupełnione o wyniki udarności, które powinny być także uwzględnione mimo ich marginalnego znaczenia w warunkach pracy układu stomatognatycznego.

Title in English

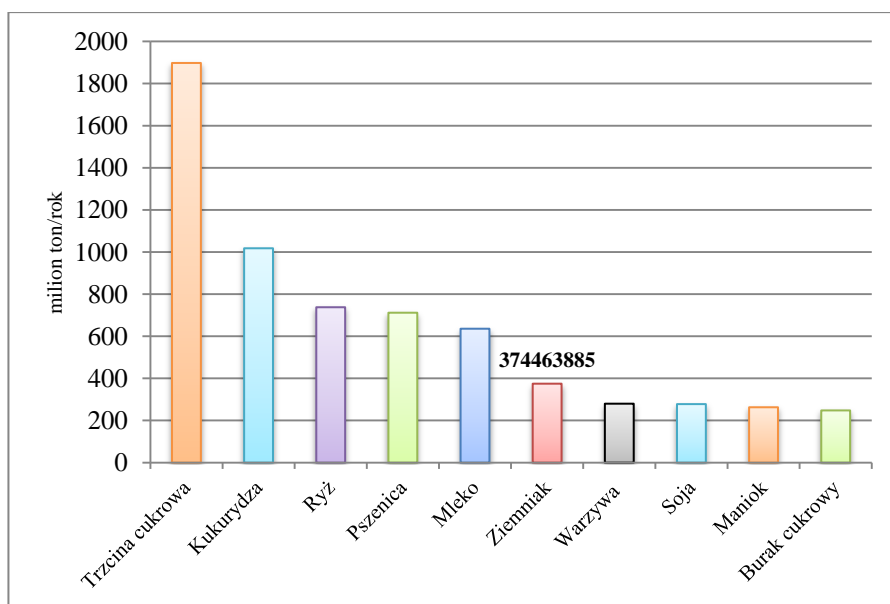
The article presents the results of Co-Cr alloy of Realloy e.K. used in dentistry and compare them to the manufacturer. In order to carry out comparative studies, it was necessary to implement the relevant samples, which consisted of preparing a wax model of the sample, centrifugal casting and machining. On appropriately prepared samples was conducted impact test, tensile strength test, microscopic examination (observation breakthroughs, EDS analysis, research microscope digital Keyence VHX-5000) hardness test and qualitative X-ray phase analysis. Studies have been completed on the results of impact test, which should also be taken into account in spite of their marginal significance in the conditions of the stomatognathic system.

Magdalena Kurek Magdalena.Beata.Kurek@polsl.pl, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii
Izabela Manikowska Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii
Hanna Barchańska Hanna.Barchanska@polsl.pl, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii

Charakterystyka technik ekstrakcyjnych stosowanych do wydzielenia wybranych pestycydów z bulwy ziemniaka

1. Wstęp

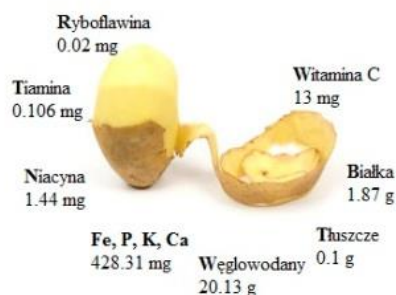
Ziemniak (*Solanum tuberosum*) jest jedną z najważniejszych roślin uprawnych na świecie, zaraz po trzinie cukrowej, kukurydzy, ryżu i pszenicy. Jego produkcja wynosi ponad 300 milionów ton rocznie i wciąż rośnie, ze względu na rosnącą liczbę ludności (Rysunek 1).



Rysunek 1. Produkcja żywności i towarów rolniczych na świecie w 2013 roku [1]

Bulwa ziemniaka jest istotnym składnikiem diety ze względu zawartości składników odżywczych, niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmu ludzkiego. Tak jak przedstawiono na Rysunku 2, stanowi źródło

węglowodanów, białek, tłuszczów, witamin (B1, B2, B3 i C) oraz mikro- (Fe) i makroelementów (P, K, Ca) [2].



Rysunek 2. Składniki odżywcze bulwy ziemniaka (w przeliczeniu na 100 g) [2]

2. Cel pracy

Celem pracy był przegląd literatury dotyczącej procedur wydzielenia wybranych pestycydów: tiametksamu, lambda cyhalotryny, deltametryny, rimsulfuronu i metalaksylu oraz metod rozdzielczych stosowanych w oznaczaniu tych związków w bulwie ziemniaka oraz w innych roślinach jadalnych.

3. Pestycydy stosowane w celu ochrony uprawy ziemniaka

Uprawa ziemniaka atakowana jest przez różnorodne patogeny: wirusy, bakterie, grzyby, a także niszczone jest przez chwasty i insekty. Dlatego w celu jej ochrony niezbędne jest stosowanie preparatów agrochemicznych, które stanowią zestaw pestycydów o odmiennych właściwościach, zarówno grzybobójczych, chwastobójczych, jak i owadobójczych. Najczęściej stosowanymi na terenie Unii Europejskiej substancjami aktywnymi w tych preparatach są: tiametksam, lambda-cyhalotryna, deltametryna (insektycydy), rimsulfuron (herbicyd) oraz metalakasylny (fungicyd).

Tiametksam (TMX) należy do neonikotynoidów. W swojej strukturze zawiera reszty: N-nitroguanidynową oraz 2-chlorotiazolową, które stanowią farmakofor, odpowiedzialny za aktywność biologiczną pestycydu. Mechanizm działania oparty jest na łączeniu się tiametksamu z acetylocholinergicznymi receptorami nikotynowymi (nAChR), w wyniku czego następuje zaburzenie działania układu nerwowego owadów [3].

Lambda-cyhalotryna (LC) i deltametryna (DM) należą do syntetycznych pyretroidów. Są to związki estrowe o właściwościach lipofilowych, wykazujące zdolność do bioakumulacji ($\log P = 5.5$ dla lambda cyhalotryny oraz $\log P = 4.6$

dla deltametryny). Mechanizm ich działania oparty jest na zmianie przepuszczalności błony komórek nerwowych, co prowadzi do drgawek i paraliżu owadów [4,5].

Rimsulfuron (RIM) należy do sulfonopochodnych mocznika. Wykazuje właściwości słabego kwasu ($pK_a = 4$). W swojej strukturze zawiera grupę arylową, mostek sulfonmocznikowy oraz heterocykliczny pierścień, pochodzący od triazyn. Mechanizm działania rimsulfuronu oparty jest na inhibicji syntazy acetylomleczanowej (ALS), odpowiedzialnej za syntezę białek niezbędnych do wzrostu rośliny [6].

Metalaksyl (MET) jest chiralnym fungicydem, którego enancjomer (*R*) wykazuje większą aktywność biologiczną, niż enancjomer (*S*). Należy do fenyloamidów i wykazuje właściwości mocnego kwasu ($pK_a = 0.0$). Mechanizm działania metalaksylu oparty jest na zahamowaniu aktywności polimerazy RNA I oraz syntazy rRNA [7].

Wzory strukturalne oraz wybrane właściwości fizykochemiczne opisanych wyżej pestycydów zostały przedstawione w Tabeli 1.

Tabela 1. Wzory strukturalne oraz wybrane właściwości fizykochemiczne pestycydów

	TMX	LC	DM	RIM	MET
Wzór strukturalny					
Rozpuszczalność w wodzie w 20°C [mg/l]	4100	0.005	0.0002	7300	7100
logP	-0,13	5,5	4,6	-1,46	1,65
pKa	-	-	-	4.0	0.0

4. Procedury wydzielenia pestycydów z tkanek roślinnych

Monitorowanie poziomu pozostałości pestycydów w tkankach roślin jadalnych jest bardzo ważne, ponieważ stanowią one grupę związków biologicznie aktywnych, oddziałujących na organizmy żywe. Wykazują właściwości kancerogenne, genotoksyczne, neurotoksyczne oraz wpływają niekorzystnie na układ immunologiczny i rozrodczy człowieka. Ponadto, niektóre z nich mogą wykazywać zdolność do bioakumulacji (np. lambda-cyhalotryna i deltametryna).

Wzrost konieczności stosowania pestycydów niesie ze sobą ryzyko negatywnego wpływu na inne organizmy, głównie na ludzi. Ze względu na wysoki stopień narażenia konsumentów na pozostałości środków ochrony

roślin w żywności, zmniejszane są limity maksymalnej dopuszczalnej pozostałości tych związków (ang. *Maximum Residue Limit*, MRL) w produktach spożywczych. W Tabeli 2 przedstawiono najwyższe dopuszczalne poziomy pozostałości wybranych pestycydów w ziemniakach, ustalone przez Komisję Europejską.

Tabela 2. Najwyższe dopuszczalne poziomy pozostałości pestycydów w ziemniakach

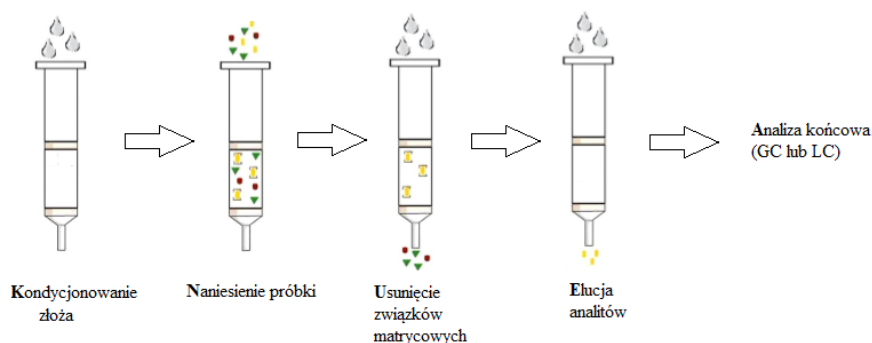
Pestycyd	Najwyższe dopuszczalne stężenia pozostałości pestycydów [mg/kg]	Lit.
TMX	0,30	[9]
LC	0,02	[10]
DM	0,20	[11]
RIM	0,01	[12]
MET	0,05	[9]

Oznaczenie pestycydów w tkankach roślinnych jest wymagającym zadaniem ze względu na niskie stężenia tych związków, a także obecność skomplikowanej matrycy, która utrudnia przeprowadzenie końcowego etapu procedury analitycznej [8].

Najważniejszym krokiem w procedurze analitycznej jest izolacja analitów z matrycy i ma ona decydujący wpływ na wyniki oznaczeń końcowych. Zastosowanie klasycznych technik ekstrakcyjnych (takich jak np. ekstrakcja rozpuszczalnikiem przez wytrząsanie) w analizie żywności jest czasochłonne i wymaga zużycia dużej ilości rozpuszczalników. Wiąże się to z produkowaniem znacznej ilości odpadów i możliwym zanieczyszczeniem próbki [13].

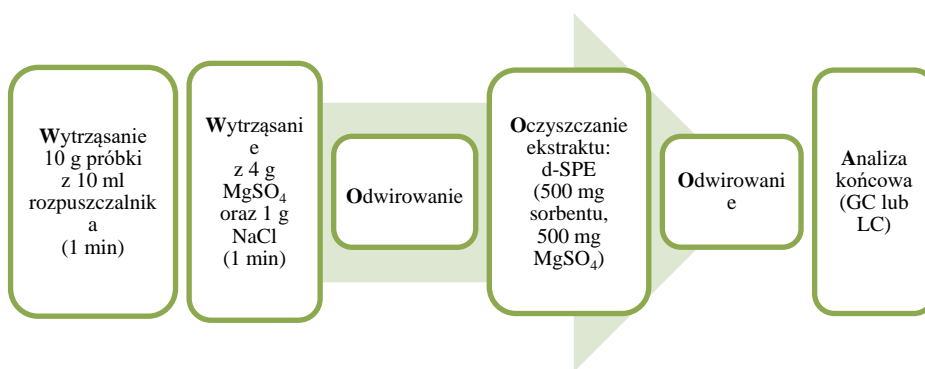
Dlatego też coraz częściej stosuje się techniki ekstrakcyjne zgodne z zasadami zielonej chemii, do których należą m.in.: SPE (ekstrakcja do fazy stałej, ang. *Solid Phase Extraction*), QuEChERS (szybka, łatwa, tania, efektywna, stabilna i bezpieczna, ang. *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*) oraz MSPD (ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika z próbki zmieszanej z wypełniaczem, ang. *Matrix Solid Phase Dispersion*). Ponadto zaczęto opracowywać metody wielopozostałościowe (z ang. *Multiresidue Methods*), pozwalające na jednoczesne oznaczenie związków różniących się właściwościami fizykochemicznymi i biologicznymi.

SPE, czyli ekstrakcja do fazy stałej, polega na izolowaniu analitu w układzie ciecz – ciało stałe. Oparta jest na zjawisku podziału analitu między ciekłą próbkę a stały sorbent. Etapy SPE zostały przedstawione na Rysunku 3.



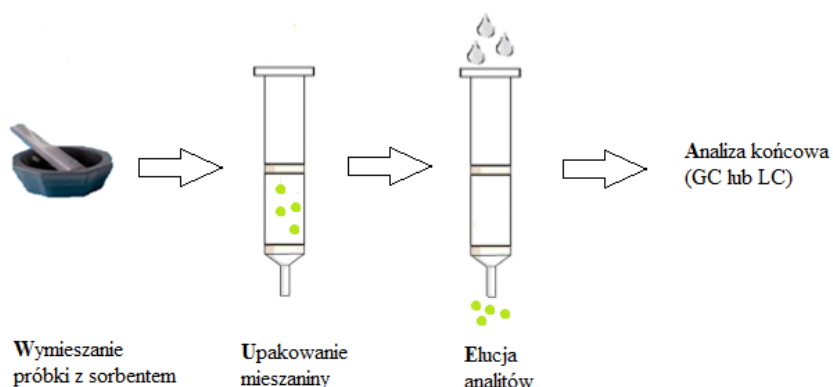
Rysunek 3. Procedura SPE

QuEChERS to technika ekstrakcyjna charakteryzująca się szybkim, prostym, tanim, efektywnym, elastycznym i bezpiecznym wykonaniem. Składa się ona z dwóch etapów: pierwszy oparty jest na klasycznej ekstrakcji rozpuszczalnikiem przez wytrząsanie, natomiast drugi stanowi dSPE (dyspersyjna ekstrakcja do fazy stałej, *ang. Dispersive Solid Phase Extraction*) (Rysunek 4).



Rysunek 4. Procedura QuEChERS

MSPD, czyli ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika z próbki zmieszanej z wypełniaczem, polega na wymywaniu analitu z próbki stałej zmieszanej z sorbentem. Pierwszym krokiem jest ucieranie próbki z sorbentem, w wyniku czego uzyskuje się mieszaninę, którą upakuje się w strzykawkę. Podczas elucji odpowiednio dobranym rozpuszczalnikiem następuje ekstrakcja i podział ekstraktu między fazę ciekłą (rozpuszczalnik) a fazę stałą (sorbent). Procedura ta została przedstawiona na Rysunku 5.



Rysunek 5. Procedura MSPD

W Tabeli 3 zestawiono metody wydzielenia i oznaczania wybranych pestycydów w próbkach roślinnych.

Tabela 3. Procedury wydzielenia pestycydów z próbek owoców i warzyw wraz z oznaczeniem

Związek	Próbka	Przygotowanie próbki	Warunki detekcji	LOD/LOQ	Odzysk [%]
TMX	Ogórek, pomidor, kapusta, jabłko, brzoskwinia	<p>QuEChERS</p> <p>10 g próbki + 10 ml CH₃CN, wytrząsanie: 5 min, zamrożenie: 20 min, -20 °C, wytrząsanie: 1 min, wirowanie: 5 min, RCF 2599×g.</p> <p>dSPE</p> <p>ekstrakt + 20 mg GCB + 150 mg MgSO₄ (ogórek)/ 50 mg PSA + 150 mg MgSO₄ (jabłko, brzoskwinia), wytrząsanie: 1 min, wirowanie: 5 min, RCF 2599×g, filtracja: 0,22 µm nylonowy filtr strzykawkowy</p>	UPLC-MS/MS	0,36-0,52 µg/kg / 1,20-1,72 µg/kg	89,9 - 95,2
TMX	Morela, brzoskwinia, gruszka, seler, cukinia	<p>25 g próbki + 60 ml acetonu, mieszanie: 2 min, 9500 rpm, sączenie: lejek Buchnera, rozcieńczenie: 100 ml SPE – kolumna Extrelut NT20</p> <p>Wprowadzenie: 20 ml ekstraktu, pozostawienie: 10 min, przepuszczenie N₂: 20 min, 1 ml/min, podłączenie igły, elucja: 5 × 20 ml dichlorometanu, odparowanie: 40°C, rozpuszczenie: 1 ml CH₃OH</p>	LC-ESI-MS	0,02-0,1 mg/kg / 0,1-0,2 mg/kg	82,1-86,9
TMX	Ziemniak	<p>10 g próbki + 50 ml dichlorometanu + 1 g NaCl, wytrząsanie: 1 h, 3 × 15 min, sączenie, zebranie warstwy wodnej</p>	HPLC-TLS HPLC-DAD	HPLC-TLS 15 µg/ml /	78,0 - 93,0

		i organicznej, przemyć fazy stałej: 2 × 10 ml dichlorometanu, połączenie ciekłych faz LLE ekstrakcja 3 × 20 ml dichlorometanu, odparowanie do sucha: 25°C, rozpuszczenie (sonikacja): 1 ml fazy ruchomej		50 µg/ml HPLC- DAD 39 µg/ml / 130 µg/ml	
TMX	Ogórek, pomidor	QuEChERS 10 g próbki + 10 ml acetonitrylu + 4 g MgSO ₄ + 1 g NaCl, wytrząsanie: 1 min, odwirowanie: 5 min, 3500 rpm. dSPE 5 ml supernatantu + 250 mg MWCNT + 250 mg PSA, mieszanie: 30 s, odwirowanie: 5 min, 3500 rpm DLLME 2,5 ml supernatantu + 10 ml wody + 0,8 g NaCl + 200 µl chloroformu, mieszanie: 30 s, odwirowanie: 5 min, 3500 rpm, zebranie dolnej fazy, odparowanie: atm. N ₂ , rozpuszczenie: 20 µl CH ₃ OH	HPLC- DAD	1 ng/g / b.d.	94,7 - 95,1
LC, DM	Ziemniak	SLE/LTP 3 g pulpy ziemniaczanej + 2,5 ml wody + 6,5 ml CH ₃ CN + 1,5 ml octanu etylu (2. – 10:75:15; 3. – 10:65:25, v/v/v), mieszanie: 10 min, 170 rpm, 28 °C, zamrożenie: 12 h, -20 °C, filtracja: filtr papierowy zaw. 1,5 g	GC-ECD	LC: 7,9 µg/kg DM: 5,7 µg/kg / LC: 26,1 µg/kg DM:	LC: 94,4 DM: 97,9

		bezwodnego Na ₂ SO ₄ , zwilżony acetonitrylem o temperaturze -20 °C, dopełnienie CH ₃ CN, przechowywanie w temp. -20 °C, odparowanie do sucha, rozpuszczenie: 1ml CH ₃ CN		18,8 µg/kg	
DM	Jabłko, kapusta	QuEChERS 15 g próbki + 6 g bezwodnego MgSO ₄ + 1,5 g bezwodnego octanu sodu, wytrząsanie: 2 min + 15 ml 0,1% kwasu octowego w CH ₃ CN, homogenizacja: 3 min, odwirowanie: 5 min, 5000 rpm, odparowanie: atm. N ₂ dSPE pozostałość + 350 mg C18 + 100 mg PSA + 200 mg MgSO ₄ + 2 ml CH ₃ CN, mieszanie: 2 min, odwirowanie: 3 min, 5000 rpm, filtracja: 0,45 µm membrana	GC-NCI- MS-MS	1,53 µg/kg / 5,1 µg/kg	73,0- 77,8
RIM	Ziemniak	QuEChERS 10 g próbki +10 ml acetonitrylu, mieszanie: 4 min, pozostawienie: temp. pokojowa, 15 min, próbka + 4 g bezwodnego MgSO ₄ + 2 g NaCl, mieszanie: 1 min, wirowanie: 5 min, RCF 2,077×g dSPE 1,5 ml górnej fazy + 50 mg C18 + 150 mg bezwodnego MgSO ₄ , mieszanie: 1 min, wirowanie: 5 min, RCF	UPLC- MS/MS	0,5 µg/ kg / 1,6 µg/ kg	86,8 – 101,4

		2,077×g, filtracja: 0,22 mm nylonowy filtr strzykawkowy			
MET	Pomarańcza, truskawka, ziemniak, melon, gruszka	MSPD 0,5 g próbki + 0,5 g C8 (50 µm, 60 Å), ucieranie: 5 min, wprowadzenie do szklanej kolumny chromatograficznej (100 × 9 mm i.d.), elucja: 15 ml dichlorometanu, odparowanie prawie do sucha: 50 °C, pozostałość + 0,5 ml CH ₃ OH, sonikacja: 5 min	LC- APCI- MS	0,007 mg/kg / 0,03 mg/kg	82,0
MET	Pomidor	QuEChERS 15 g próbki + 15 ml CH ₃ CN, wytrząsanie, ekstrakt + 6 g bezwodnego MgSO ₄ + 1,5 g NaCl, wytrząsanie: 5 min, wirowanie: 10 min, 4000 rpm, dSPE 4 ml supernatantu + 100 mg PSA + 20 mg GCB + 600 mg bezwodnego MgSO ₄ , wytrząsanie: 3min, wirowanie: 10 min, 4000 rpm, filtracja: 0,2 µm filtr PTFE	HPLC- DAD	0,01 mg/kg / 0,04 mg/kg	93,0 – 98,0
MET	Pomidor, jabłko, sałata, winogrona	QuEChERS 10 g próbki + 10 ml CH ₃ CN, mieszanie: 1 min, 1400 rpm + 4 g bezwodnego MgSO ₄ + 1 g NaCl + 1 g uwodnionego cytrynianu sodu + 0,5 g uwodnionego wodorocytrynianu sodu, mieszanie: 1 min, sonikacja: 20 min	UPLC- ESI- MS/MS	b.d. / 0,005 mg/kg	99,0 – 101,0

		(z lodem), odwirowanie: 5 min, 10000 rpm, 10°C. dSPE 5 ml supernatantu + 125 mg PSA + 750 mg MgSO ₄ , mieszanie: 30 s, odwirowanie: 5 min, 10000 rpm, 10°C, odparowanie: łaźnia lodowa, rozpuszczenie: 2 ml fazy ruchomej - metanol/ 0,1% kwas mrówkowy w wodzie (50%, v/v), sonikacja: 3 min, filtracja: 0,45 µm filtr			
TMX, MET	Pomidor, gruszka, pomarańcza	15 g próbki + 200 µl 25 g/ml TPP w CH ₃ CN QuEChERS 15 ml acetonitrylu + 6 g bezwodnego MgSO ₄ + 2,5 g octanu sodu, wytrząsanie: 4 min, odwirowanie: 5 min, 3700 rpm. dSPE 5 ml supernatantu + 750 mg bezwodnego MgSO ₄ + 250 mg PSA, wytrząsanie: 20 s, odwirowanie: 5 min, 3700 rpm, odparowanie: atm. N ₂ , rozpuszczenie: mieszania CH ₃ CN/woda (20/80, v/v), filtracja: 0,45 µm filtr PTFE	LC- MS/MS	1 ng/g / b.d.	88,2 - 92,2
DM, RIM, MET	Brokuł, szparagi, marchew, szpinak, kalafior,	20 g próbki + 80 ml octanu etylu + 50-100 g bezwodnego Na ₂ SO ₄ , mieszanie: 3 min, filtracja: filtr papierowy,	FPD-GC NPD-GC ECD-GC	b.d. / DM: 0,01 ppm	DM: b.d. RIM: <50,0 MET:

	pomarańcza	pozostałość + 50 ml octanu etylu, homogenizacja, filtracja, odparowanie do kilku ml: 40°C, odparowanie: N ₂ , rozpuszczenie: 5 ml mieszaniny acetonitryl-n-heksan (30+70). SPE – kolumna SAX/PSA Kondycjonowanie: 5 ml mieszaniny acetonitryl-n-heksan (30+70), naniesienie 2 ml ekstraktu, elucja: 5 ml mieszaniny acetonitryl-n-heksan (30+70), odparowanie: atm. N ₂ (40°C), rozpuszczenie: 2 ml mieszaniny acetonitryl-n-heksan (30+70)		RIM: b.d. MET 0,01 ppm	ok. 70,0
LC, MET	Pomarańcza, pomidor, sałata, marchew, jabłko	QuEChERS 10 g próbki + 10 ml 1% lodowatego kwasu octowego w CH ₃ CN (v/v), wytrząsanie: 30 s, próbka + 4 g bezwodnego MgSO ₄ + 1 g bezwodnego octanu sodu, wytrząsanie: 1 min, odwirowanie: 3 min, 5000 rpm dSPE 2 × 1ml supernatantu + 50 mg PSA + 150 mg bezwodnego MgSO ₄ + 150 mg C18, zebranie dwóch porcji ekstraktu, mieszanie: 30 s, odwirowanie: 2 min, 3000 rpm, 500 µl połączonych ekstraktów + 2 ml toluenu + 20 µl 25 % kwasu mrówkowego w acetonitrylu + 50 µl IS	GC– (QTOF) MS	b.d. / LC: 0,01- 0,1 mg/kg MET: 0,01- 0,1 mg/kg	LC: 112,0 MET: 91,0- 93,0

		(TPP, 2,5 µg/ml), odparowanie do ok. 300 µl: atm N ₂ , 50°C ekstrakt + toluen do obj. 500 µl			
--	--	---	--	--	--

Źródło: [14-27]

*b.d. – brak danych

5. Podsumowanie

Na podstawie dokonanego przeglądu literatury, najczęściej stosowaną techniką ekstrakcyjną do wydzielania pestycydów z próbek roślinnych, jest technika QuEChERS. Ekstrakcję przeprowadza się z zastosowaniem acetonitrylu jako ekstrahenta, a następnie dodaje się soli nieorganicznych w celu oddzielenia fazy wodnej od organicznej. Kolejnym etapem, poprzedzającym analizę chromatograficzną, jest oczyszczenie przesączu techniką dSPE, polegającą na zmieszaniu z odpowiednio dobranym sorbentem. W jednej publikacji, zamiast dSPE zastosowano ekstrakcję DLLME (dyspersyjna mikroekstrakcja ciecz-ciecz, ang. Dispersive Liquid-Liquid Microextraction). Najczęściej stosowanymi sorbentami były: złożo PSA oraz PSA z GCB, MWCNT i C18.

W pojedynczych publikacjach opisano przygotowanie próbek roślin z zastosowaniem innych technik ekstrakcyjnych, np. SPE lub MSPD.

Granica wykrywalności (ang. Limit of Detection, LOD) wynosiła 1 ng/g – 0.1 mg/kg, natomiast granica oznaczalności (ang. Limit of Quantification, LOQ) 0.01 ppm – 0.1 mg/kg. Anality oznaczono z średnim odzyskiem w zakresie 50 – 112%.

Tabela 4. Wykaz skrótów i akronimów

Skrót / Akronim	Termin anglojęzyczny	Termin polskojęzyczny
APCI	<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i>	Jonizacja pod ciśnieniem atmosferycznym
DAD	<i>Diode Array Detector</i>	Detektor z matrycą diodową
DLLME	<i>Dispersive Liquid-Liquid Microextraction</i>	Dyspersyjna mikroekstrakcja ciecz- ciecz
dSPE	<i>Dispersive Solid Phase Extraction</i>	Dyspersyjna ekstrakcja do fazy stałej
ECD	<i>Electron Capture Detector</i>	Detektor wychwytu elektronów
ESI/ES	<i>Electrospray Ionisation</i>	Elektrozpylanie
FPD	<i>Flame Photometric Detector</i>	Detektor płomieniowo- fotometryczny
GC	<i>Gas Chromatography</i>	Chromatografia gazowa
GCB	<i>Graphitized Carbon Black</i>	Węgiel grafityzowany
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>	Wysokosprawna chromatografia cieczowa
IS	<i>Internal Standard</i>	Wzorzec wewnętrzny
ITMS	<i>Ion Trap Mass Spectrometry</i>	Spektrometria mas z pułapką jonową
LC	<i>Liquid Chromatography</i>	Chromatografia cieczowa
LLE	<i>Liquid-Liquid Extraction</i>	Ekstrakcja ciecz-ciecz
LOD	<i>Limit of Detection</i>	Granica wykrywalności
LOQ	<i>Limit of Quantitation</i>	Granica oznaczalności
MS	<i>Mass Spectrometry</i>	Spektrometria mas
MS/MS	<i>Tandem Mass Spectrometry</i>	Tandemowa spektrometria mas
MSPD	<i>Matrix Solid-Phase Dispersion</i>	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika z próbki zmieszanej z wypełniaczem
MWCNT	<i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i>	Wielościennie nanorurki węglowe

NCI	<i>Negative Chemical Ionization</i>	Detektor z ujemną jonizacją chemiczną
NPD	<i>Nitrogen Phosphorus Detector</i>	Detektor azotowo-fosforowy
ODS	<i>Octadecylsilane Bonded Silica</i>	Krzemionka modyfikowana grupami oktadecylosilanowymi
PSA	<i>Primary Secondary Amine</i>	Amina pierwszo-, drugorzędowa
QuEChERS	<i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe</i>	Akronim metody ekstrakcji analitów z próbek o złożonym składzie matrycy (szybka, prosta, tania, efektywna, stabilna bezpieczna)
RCF	<i>Relative Centrifugal Force</i>	Względna siła odśrodkowa wirówki
RP	<i>Reversed Phase</i>	Układ faz odwróconych
SAX	<i>Strong Anion Exchange</i>	Silny wymiennicz anionowy
SLE	<i>Solid Liquid Extraction</i>	Ekstrakcja do fazy ciekłej
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>	Ekstrakcja do fazy stałej
TLS	<i>Thermal Lens Spectrometric Detector</i>	
TOF/ QTOF	<i>Time of Flight/ Quadrupole Time of Flight</i>	Analizator czasu przelotu/ kwadrupolowy analizator czasu przelotu
TPP	<i>Triphenylphosphine</i>	Trifenylfosfina
UPLC/ UHPLC	<i>Ultra-Hight Performance Liquid Chromatography</i>	Ultra-wysokosprawna chromatografia cieczowa

Literatura

1. FAOSTAT: www.faostat3.fao.org/home/E, dostęp: 14.04.2016 rok
2. Sołtys D., *Solanina i chakonina – główne glikoalkaloidy ziemniaka uprawnego (Solanum tuberosum L.)*, Kosmos, 62 (2013), s. 129-138
3. Maienfish P. *Chemistry and biology of thiamethoxam: a second generation neonicotinoid*, Pest Management Science, 57 (2001), s. 906-913
4. He L.M., Troiano J., Wang A., Goh K. *Environmental Chemistry, Ecotoxicity, and Fate of Lambda-Cyhalothrin*, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 195 (2008), s. 71-91

5. Tabaeran I.V., Narahashi T. *Potent modulation of tetrodotoxin sensitive and tetrodotoxin resistant sodium channels by the type II pyrethroid deltamethrin*. Pharmacology and Experimental Therapeutics, 284 (1998),s. 958–965
6. Scrano L., Bufo S.A., Perucchi P., Meallier P., Mansour M. *Photolysis and hydrolysis of rimsulfuron*. Pesticides science, 55 (1999), s. 955 – 961
7. Zuno-Floriano F.G. et al. *Effect of Acinetobacter sp on metalaxyl degradation and metabolite profile of potato seedlings (Solanum tuberosum L.)*, Plos one 2, 2012
8. M. Biziuk, *Pestycydy: występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie*, WNT, Warszawa, 2001
9. Rozporządzenie Komisji (UE) nr 441/2012 z dnia 24 maja 2012 r. zmieniające załączniki II i III do rozporządzenia (WE) nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości bifenazanu, bifentryny, boskalidu, kadusafosu, chlorantraniliprolu, chlorotalonilu, klotianidyny, cyprokonazolu, deltametryny, dikamby, difenokonazolu, dinokapu, etoksazolu, fenpyroksymatu, flubendiamidu, fludioksonilu, glifosatu, metalaksylu-M, meptyldinokapu, nowaluronu, tiametoksamu oraz triazofosu w określonych produktach oraz na ich powierzchni, Dz.U. L 135 z 25.5.2012
10. Rozporządzenie Komisji (UE) nr 617/2014 z dnia 3 czerwca 2014 r. zmieniające załączniki II i III do rozporządzenia (WE) nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości etoksylsulfuronu, metsulfuronu metylowego, nikosulfuronu, prosulfuronu, rimsulfuronu, sulfosulfuronu oraz tifensulfuronu metylowego w określonych produktach oraz na ich powierzchni, Dz.U. L 171 z 11.6.2014
11. Rozporządzenie Komisji (UE) nr 834/2013 z dnia 30 sierpnia 2013 r. zmieniające załączniki II i III do rozporządzenia (WE) nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości cekwinocyli, biksafenu, diazynonu, difenokonazolu, etoksazolu, fenheksamidu, fludioksonilu, izopirazamu, lambda-cyhalotryny, profenofosu i protikonazolu w określonych produktach oraz na ich powierzchni, Dz.U. L 233 z 31.8.2013
12. Rozporządzenie Komisji (UE) nr 524/2011 z dnia 26 maja 2011 r. zmieniające załączniki II i III do rozporządzenia (WE) nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości i fenylu, deltametryny, etofumesatu, izopirazamu, propikonazolu, pimetrozyny, pirymetanilu i tebukonazolu w określonych produktach oraz na ich powierzchni, Dz.U. L 142 z 28.5.2011
13. Buldinia P. L., Ricci L., Sharma J. L. *Recent applications of sample preparation techniques in food analysis*, Journal of Chromatography A, 975 (2002), s. 47-70
14. Zhang Y., Xu J., Dong F., Liu X., Li X., Li Y., Wu X., Liang X, Zheng Y., *Simultaneous determination of four neonicotinoid insecticides residues in cereals, vegetables and fruits using ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry*, Analytical Methods, 5 (2013), s. 1449-1455
15. Fidente P., Seccia S., Vanni F., Morrica P., *Analysis of nicotinoid insecticides residues in honey by solid matrix partition clean-up and liquid chromatography–electrospray mass spectrometry*, Journal of Chromatography A, 1094 (2005), s. 175-178
16. Di Muccio A., Fidente P., Barbini D.A., Dommarco R., Seccia S., Morrica P., *Application of solid-phase extraction and liquid chromatography–mass*

- spectrometry to the determination of neonicotinoid pesticide residues in fruit and vegetables*, Journal of Chromatography A, s. 1108 (2006), 1-6
17. Guzsvány V., Madžgalj A., Trebše P., Gaál F., Franko M., *Determination of selected neonicotinoid insecticides by liquid chromatography with thermal lens spectrometric detection*, Environmental Chemistry Letters, 5 (2007), 203–208
 18. Wu Q., Li Z., Wang C., Wu C., Wang W., Wang Z., *Dispersive solid-phase extraction clean-up combined with dispersive liquid–liquid microextraction for the determination of neonicotinoid insecticides in vegetable samples by high-performance liquid chromatography*, Food Analytical Methods., 4 (2011), s. 559-566
 19. Dardengo R. P., Goulart S. M., Neves A. A., Reis C., Zambolim L., de Queiroz M. E. L. R., *Pesticide residues analysis in potatoes by gas chromatography*, Brazilian Journal of Analytical Chemistry, 3 (2011), s. 136-142
 20. Dong J., Pan Y. X., Lv J. X., Sun J., Gong X.M., Kai li, *Multiresidue Method for the Determination of Pesticides in Fruits and Vegetables Using Gas Chromatography-Negative Chemical Ionization-Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry*, Chromatographia, 74 (2011), s. 109-119
 21. Pous X., Ruíz M. J., Picó Y., Font G., *Determination of imidacloprid, metalaxyl, myclobutanil, prothiofos and thiabendazole in fruits and vegetables by liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 371 (2001), s. 182-189
 22. F. M. Malhat, *Persistence of metalaxyl residues on tomato fruit using high performance liquid chromatography and QuEChERS methodology*, 2013, Arabian Journal of Chemistry
 23. Scranio L., Bufo S.A., Perucci P., Meallier P., Mansour M., *Photolysis and hydrolysis of rimsulfuron*, Pesticide Science, 55 (1999), s. 955-961
 24. www.hracglobal.com/pages/classificationofherbicidesiteofaction.aspx, dostęp dnia 14.04.2016
 25. Hirahara Y., Kimura M., Inoue T., Uchikawa S., Otani S., Haganuma A., Matsumoto N., Hirata A., Maruyama S., Iizuka T., Ukyo M., Ota M., Hirose H., Suzuki S., Uchida Y., *Validation of multiresidue screening methods for the determination of 186 pesticides in 11 agricultural products using gas chromatography (GC)*, Journal of Health Science , 51 (2005), s. 617-627
 26. M. I. Cervera, T. Portolés, F. J. López, J. Beltrán, F. Hernández, *Screening and quantification of pesticide residues in fruits and vegetables making use of gas chromatography–quadrupole time-of-flight mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 406 (2014), s. 6843–685

Charakterystyka technik ekstrakcyjnych stosowanych do wydzielenia wybranych pestycydów z bulwy ziemniaka

Streszczenie

Wzrost populacji ludności na świecie jest przyczyną konieczności uzyskiwania wysokich plonów o dobrej jakości, co z kolei wymaga stosowania większej liczby środków ochrony roślin. Wiąże się to z stosowaniem pestycydów w celu ochrony przed różnorodnymi patogenami, takimi jak: wirusy, bakterie, grzyby, a także przed chwastami i szkodnikami, które powodują spadek efektywności rolnej.

Rosnące zużycie tych związków wpływa negatywnie na środowisko: stanowią one źródło zanieczyszczenia wody, gleby i powietrza, ponadto mogą kumulować się w żywności, np. owocach i warzywach. Pestycydy, oprócz toksyczności w stosunku do niepożądanych patogenów, mogą również wykazywać negatywny wpływ na inne organizmy, w tym na organizm człowieka. Dlatego istotne jest kontrolowanie ich stężenia w żywności.

Oznaczanie pestycydów w tkankach roślinnych, jest wymagającym zadaniem ze względu na niskie stężenia pozostałości tych związków oraz obecność skomplikowanej matrycy. Kluczowym krokiem w procesie analitycznym jest separacja analitów z matrycy, który ma wpływ na wyniki analizy jakościowej i ilościowej.

Najczęściej stosowanymi technikami ekstrakcyjnymi w analizie żywności, jako etap przygotowania próbki, są: SPE (*ang. Solid Phase Extraction*), QuEChERS (*ang. Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*) i MSPD (*ang. Matrix Solid Phase Dispersion*).

Characteristic of extraction techniques for selected pesticides extraction from potato tubers

Abstract

The increase of population in the world need to obtain high yields of good quality, which requires use of more plant protection products. This involves the use of pesticides to its protection against pathogens, such as viruses, bacteria, fungi, and also against weeds and pests, which cause a decrease agriculture efficiency.

The growing use of these compounds have a negative impact on the environment: they are a source water, soil and air pollution, moreover can be accumulated in the food, e.g. in fruits and vegetables. Pesticides, besides toxicity to undesirable pathogens, can also negative affect on other organisms, including the human. Therefore, it is important to control their concentration in food.

Pesticides determination in plant tissues is difficult because of low pesticides residues and the complex matrix presence. The most important step in analytical process step is separation of analytes from the matrix, which affects qualitative and quantitative analysis results. The most popular techniques extraction in food analysis, as sample preparation step, are: SPE (Solid Phase Extraction), QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) and MSPD (Matrix Solid Phase Dispersion).