



# **II Interdyscyplinarna Sesja Wyjazdowa Doktorantów Politechniki Śląskiej**

**Redakcja:**

**dr inż. Mirosław Bonek  
mgr inż. Tomasz Gawel  
mgr inż. Dawid Cichocki**

Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych  
Wydział Mechaniczny Technologiczny  
Politechnika Śląska

Gliwice-Szczyrk, 2015

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. Dawid Cichocki

**Recenzenci:**

M. Bilewia, W. Burlikowski, G. Chladek, D. Czaja, A. Dobrzańska-Danikiewicz, K. Dohn, P. Foszner, M. Gibas, B. Grzegorzczak, A. Jakóbiak-Kolon, K. Janusz-Szymańska, P. Jarka, M. Jaśniok, K. Jozzko, M. Kajda-Szcześniak, A. Kania, M. Kiel-Jamrozik, M. Kimmel, W. Klein, A. Kudelko, B. Kulesz, W. Kuś, K. Labisz, K. Łukaszewicz, D. Łukowiec, A. Mianowski, R. Michnik, K. Mitko, A.J. Nowak, K. Puszyński, K. Rodak, W. Simka, M. Struga, J. Walczak, A. Werner, M. Wyleżoł, 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 2015

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

**ISBN 978-83-65138-06-4**



## Słowo wstępne

Szanowni Państwo!

II Interdyscyplinarna Sesja Wyjazdowa Doktorantów Politechniki Śląskiej została zorganizowana w dniach 5-6.12.2014 roku w OSK Cis w Szczyrku. Liczba uczestników przekroczyła 50 osób.

Motyw przewodni konferencji to przegląd prac naukowo badawczych realizowanych przez doktorantów Politechniki Śląskiej. W trakcie trwania II Sesji Wyjazdowej wszyscy uczestnicy przedstawili swoje osiągnięcia naukowe w formie prezentacji multimedialnej.

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

Dziękujemy wszystkim uczestnikom II Interdyscyplinarnej Sesji Wyjazdowej Doktorantów Politechniki Śląskiej za przybycie, aktywny udział oraz ciekawą merytoryczną dyskusję.

dr inż. Mirosław Bonek  
mgr inż. Tomasz Gawel  
mgr inż. Dawid Cichocki

## **Komitet Organizacyjny II Interdyscyplinarnej Sesji Wyjazdowej Doktorantów Politechniki Śląskiej**

### **Przewodniczący Konferencji:**

dr inż. Mirosław Bonek

dr inż. Rafał Babilas

### **Komitet Organizacyjny Konferencji:**

mgr inż. Tomasz Gaweł

mgr inż. Dawid Cichocki

mgr inż. Anna Kiljan

mgr inż. Grzegorz Gembalczyk



## SPIS TREŚCI

<i>WYZNACZANIE GRANICZNEJ GĘSTOŚCI PRĄDU PODCZAS ELEKTRODIALITYCZNEGO ODSALANIA WÓD KOPALNIANYCH</i>	
<b>Dorota Babilas, Piotr Dydo</b> .....	<b>4</b>
<i>OPRACOWANIE SPOSOBU ROZDRABNIANIA PRÓBEK DO ZAWIESINOWEJ ANALIZY DOLOMITU I MAGNEZJI TECHNIKĄ ICP-AES</i>	
<b>Joanna Bok-Badura</b> .....	<b>12</b>
<i>MODELOWANIE JAKO UNIWERSALNE NARZĘDZIE DO OCENY URAZOWOŚCI KIEROWCY PODCZAS ZDEZENIA CZOŁOWEGO</i>	
<b>Michał Burkacki, Sławomir Suchoń</b> .....	<b>21</b>
<i>ZWIĘKSZENIE SPRAWNOŚCI TERMICZNEJ KOTŁA PRACUJĄCEGO W SUPER-NADKRYTYCZNYM BLOKU ENERGETYCZNYM TYPU OXY POPRZEZ WYKORZYSTANIE AZOTU DO SUSZENIA PALIWA</i>	
<b>Aleksandra Dryjańska</b> .....	<b>29</b>
<i>WPLYW WYBRANYCH CIEKŁYCH SUBSTANCJI CHEMICZNYCH NA DEGRADACJĘ ODPADU PVC</i>	
<b>Ewa Błaszczyk</b> .....	<b>40</b>
<i>MODYFIKACJA MAGNEZU ZA POMOCĄ METODY PEO</i>	
<b>Ewelina Urbańczyk, Agnieszka Krząkała</b> .....	<b>47</b>
<i>PORÓWNANIE WYBRANYCH DESKRYPTORÓW RÓŻNYCH KONFORMACJI N-(1,3-TIAZOL-2-YLOKARBAMOTIOYLO)BENZAMIDU</i>	
<b>Anna Filipowska, Wojciech Filipowski</b> .....	<b>58</b>
<i>ANALIZA JAKOŚCI DANYCH POCHODZĄCYCH Z SEKWENCJONOWANIA METODĄ SHOTGUN</i>	
<b>Mateusz Garbulowski, Andrzej Polański</b> .....	<b>70</b>
<i>KONCEPCJA UKŁADU CHŁODZENIA Z ZASTOSOWANIEM WENTYLATORA PROMIENIOWEGO O NAPĘDZIE HYDRAULICZNYM W POJEŹDZIE HYBRYDOWYM „WIPH”</i>	
<b>Wojciech Danek, Grzegorz Gembalczyk, Rafał Ławniczek, Krzysztof Skowron</b> .....	<b>80</b>
<i>ANALIZA ZJAWISK REZONANSOWYCH W UKŁADACH UŁAMKOWEGO RZĘDU</i>	
<b>Agnieszka Jakubowska</b> .....	<b>89</b>
<i>ANALIZA PRACY TURBINY GAZOWEJ PRZY INTENSYFIKACJI WYTWARZANIA BIOGAZU Z WYKORZYSTANIEM ZJAWISKA KAWITACJI</i>	
<b>Dorota Homa, Katarzyna Kalemba, Paweł Mońka</b> .....	<b>101</b>
<i>OTRZYMANIE WYPEŁNIACZA Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag METODĄ REDUKCJI CHEMICZNEJ AZOTANU SREBRA</i>	
<b>Katarzyna Basa, Magdalena Szindler, Magdalena Zorychta</b> .....	<b>111</b>
<i>WYKORZYSTANIE METOD WSKAŹNIKOWYCH DO OCENY FUNKCJI LOKOMOCYJNYCH PACJENTÓW Z MÓZGOWYM Z PORAŻENIEM DZIECIĘCYM</i>	
<b>Katarzyna Nowakowska, Katarzyna Jochymczyk-Woźniak, Robert Michnik, Jacek Jurkojć, Marek Mandera</b> .....	<b>120</b>
<i>PRZEGLĄDOWA ANALIZA KONSTRUKCJI SILNIKÓW RELUKTANCYJNYCH</i>	
<b>Łukasz Kohlbrenner</b> .....	<b>130</b>

<i>BADANIA ZAGROŻENIA KOROZJĄ ŻELBETOWYCH STÓP FUNDAMENTOWYCH SŁUPÓW HALI PRODUKCYJNEJ W ZAKŁADZIE CHEMICZNYM</i>	
<b>Jacek Kołodziej, Michael Pamula</b> .....	<b>138</b>
<i>OBRÓBKA CIEPLNA ORAZ CIEPLNO-MECHANICZNA STOPÓW ALUMINIUM</i>	
<b>Aleksander Kowalski</b> .....	<b>147</b>
<i>STRUKTURA I WŁASNOŚCI POROWATEGO MATERIAŁU BIOMORFICZNEGO</i>	
<b>Łukasz Krzeziński, Tomasz Gawel, Wiktor Matysiak, Dawid Cichocki</b> .....	<b>155</b>
<i>OPRACOWANIE EKSPERYMENTALNEGO INFILTRANTA DENTYSTYCZNEGO</i>	
<b>Magdalena Kurek</b> .....	<b>163</b>
<i>PORÓWNANIE ODPORNOŚCI KOROZYJNEJ ZMODYFIKOWANYCH POWIERZCHNIOWO Ti GRADE 4 ORAZ Ti-6Al-4V ELI STOSOWANYCH NA IMPLANTY STOMATOLOGICZNE</i>	
<b>Sonia Loska, Marcin Basiaga, Zbigniew Paszenda</b> .....	<b>175</b>
<i>SYNTEZA MECHANICZNA I ODLEWANIE CIŚNIENIOWE JAKO METODY WYTWARZANIA STOPÓW AMORFICZNYCH</i>	
<b>Aleksandra Guwer, Anna Kiljan, Agnieszka Gawlas – Mucha</b> .....	<b>183</b>
<i>WPLYW LEPKOŚCI ROZTWORU NA ŚREDNICĘ WŁÓKIEN Z POLITLENKU ETYLENU OTRZYMYWANYCH METODĄ ELEKTROPRZĘDZENIA</i>	
<b>Monika Karoń, Liwia Sozańska</b> .....	<b>191</b>
<i>WPLYW PARAMETRÓW PROCESU ELEKTROPRZĘDZENIA NA MORFOLOGIĘ NANOWŁÓKIEN PVA</i>	
<b>Wiktor Matysiak, Tomasz Tański, Łukasz Krzeziński, Przemysław Snopiński</b> .....	<b>201</b>
<i>KONCEPCJA PROJEKTOWANIA OBIEKTÓW PERSONALIZOWANYCH DLA OSÓB NIEPEŁNOSPRAWNYCH RUCHOWO</i>	
<b>Michał Szmajduch</b> .....	<b>209</b>
<i>ANALIZA GENERATORA LICZB PSEUDOLOSOWYCH NA PRZYKŁADZIE GRY LICZBOWEJ POLSKIEGO TOTALIZATORA SPORTOWEGO KENO</i>	
<b>Jakub Guziur, Tomasz Moroń</b> .....	<b>218</b>
<i>OPTIMALIZACJA WARIANTOWA ALGORYTMU MES DLA MIKROKONTROLERA</i>	
<b>Waldemar Mucha</b> .....	<b>228</b>
<i>FORMOWANIE WTRYSKOWE TLENKU GLINU</i>	
<b>Jagoda Krzyszczyk, Barbara Nieradka, Magdalena Macek</b> .....	<b>236</b>
<i>MATERIAŁY NANOKOMPOZYTOWE O OSNOWIE STOPU ALUMINIUM</i>	
<b>Magdalena Macek, Barbara Nieradka, Jagoda</b> .....	<b>244</b>
<i>WPLYW STOCHASTYCZNOŚCI PRZEŁĄCZENIA GENÓW NA LOS KOMÓRKI</i>	
<b>Magdalena Ochab</b> .....	<b>252</b>
<i>STRUKTURA I WŁASNOŚCI CIENKICH WARSTW <math>Al_2O_3</math> WYTWORZONYCH W PROCESIE ALD</i>	
<b>Paulina Boryło</b> .....	<b>261</b>
<i>WEWNĘTRZNE SYSTEMY LOGISTYCZNE PRZEDSIĘBIORSTWA PRODUKCYJNEGO</i>	
<b>Maciej Porębski, Kamil Szymański</b> .....	<b>268</b>

<i>TWORZENIE MODELI MIEJSC WIĄZĄCYCH CZYNNIKI TRANSKRYPCYJNE</i> <b>Karolina Smolińska, Marcin Pacholczyk</b> .....	<b>275</b>
<i>LOKOMOTYWY HYBRYDOWE - NOWOCZESNE ROZWIĄZANIA</i> <b>Wojciech Staniek</b> .....	<b>285</b>
<i>CIENKIE WARSTWY POLIMEROWE STOSOWANE W FOTOWOLTAICE</i> <b>Magdalena Szindler, Katarzyna Basa</b> .....	<b>296</b>
<i>ZMIENNE OTOCZENIE – SZANSA CZY ZAGROŻENIE DLA FUNKCJONOWANIA PRZEDSIĘBIORSTW</i> <b>Kamil Szymański, Maciej Porębski</b> .....	<b>308</b>
<i>WPLYW PARAMETRÓW WALCOWANIA Z POOSIOWYM RUCHEM WALCÓW NA ROZDROBNIENIE STRUKTURY STOPU CuCr</i> <b>Anna Urbańczyk-Gucwa</b> .....	<b>316</b>
<i>ANALIZA TERMODYNAMICZNA W OCENIE PRZYDATNOŚCI WĘGLI ORTOKOKSOWYCH DO PROCESU KOKSOWANIA</i> <b>Wojciech Urbańczyk</b> .....	<b>324</b>
<i>WPLYW FUNKCJONALIZACJI KOWALENCYJNEJ NA STRUKTURĘ NANORUREK WĘGLOWYCH</i> <b>Weronika Wolany, Dawid Cichocki, Tomasz Gawel</b> .....	<b>334</b>
<i>HYDRAZYDY WYBRANYCH KWASÓW KARBOKSYLOWYCH W SYNTEZIE PIĘCIOCZŁONOWYCH UKŁADÓW HETEROCYKLICZNYCH</i> <b>Karolina Jasiak, Monika Wróblowska</b> .....	<b>344</b>
<i>RUSZTOWANIA TKANKOWE WYKORZYSTYWANE W STOMATOLOGII</i> <b>Magdalena Zorychta, Justyna Wiśniewska, Katarzyna Basa</b> .....	<b>353</b>



## WYZNACZANIE GRANICZNEJ GĘSTOŚCI PRĄDU PODCZAS ELEKTRODIALITYCZNEGO ODSALANIA WÓD KOPALNIANYCH

Dorota Babilas<sup>a</sup>, Piotr Dydo<sup>a</sup>

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Piotr Dydo, prof. Pol. Śl.

<sup>a</sup> Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii

Wydział Chemiczny

Politechnika Śląska

e-mail: dorota.babilas@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** graniczna gęstość prądu, wody kopalniane, elektrodializa, metoda Cowana-Browna

### Streszczenie:

Okolo 30% ogólnej ilości ścieków w województwie śląskim, wymagających oczyszczenia, stanowią zasolone wody dołowe, odprowadzane przez górnictwo węgla kamiennego. Wprowadzanie ścieków zasolonych do wód powierzchniowych powoduje obniżenie ich klasy jakości, degradację środowiska naturalnego oraz poważne problemy gospodarcze. W celu wyeliminowania zrzutu zasolonych wód do rzek można zastosować technologie polegające na usunięciu z wód zawartych w nich soli z możliwością ich gospodarczego wykorzystania. Głównym produktem utylizacji wód zasolonych jest sól warzona. Obiecującym sposobem usunięcia z wody zasolonej zanieczyszczeń jest elektrodializa (ED) [1-4].

Jednym z parametrów charakteryzujących ED jest graniczna gęstość prądu. Ze względów ekonomicznych ED powinno prowadzić się przy najwyższej możliwej gęstości prądu, natomiast nie może ona przekroczyć granicznej gęstości prądu, z powodu zachodzącego w tych warunkach rozkładu elektrolitycznego cząsteczek wody w materiale membrany lub na jej powierzchni. Do dysocjacji elektrolitycznej wody dochodzi w warunkach, w których w warstwie przymembranowej stężenie migrującego jonu maleje do zera. W związku z tym dalsze zwiększanie napięcia nie powoduje zwiększenia szybkości odsalania. Wyznaczenie granicznej gęstości prądu jest bardzo istotne z punktu możliwości kontrolowania ED. Jedną z metod wyznaczania granicznej gęstości prądu jest tzw. metoda Cowana - Browna, która została przedstawiona w niniejszym artykule. Celem badań było określenie składu chemicznego próbek wody kopalnianej z KWK "Budryk" oraz wyznaczenie granicznej gęstości prądu roztworów poddawanych elektrodializie.

## DETERMINATION OF LIMITING CURRENT DENSITY DURING THE ELECTRODIALYSIS OF COAL MINE WATER

**keywords:** limiting current density, mine water, electro dialysis, Cowan-Brown method

## 1. Wprowadzenie

Województwo śląskie charakteryzuje się największą koncentracją przemysłu w Polsce. Przemysł w tym regionie bazuje głównie na bogatych złożach węgla kamiennego. Bardzo rozwinięta na terenie województwa działalność przemysłowa ma istotny wpływ na środowisko, a w szczególności na stan i jakość wód powierzchniowych i podziemnych. Około 30% ogólnej ilości ścieków w województwie śląskim, wymagających oczyszczenia, stanowią zasolone wody dołowe, odprowadzane przez górnictwo węgla kamiennego. Według danych GUS, w 2012 r. do rzek odprowadzono 131,6 hm<sup>3</sup> wód zasolonych, obciążonych ładunkiem około 1,85 mln ton chlorków i siarczanów. Wprowadzanie ścieków zasolonych do wód powierzchniowych, powoduje obniżenie ich klasy jakości, degradację środowiska naturalnego oraz poważne problemy gospodarcze [1-2].

W celu wyeliminowania zrzutu zasolonych wód do rzek można zastosować technologie polegające na usunięciu z wód zawartych w nich soli z możliwością ich gospodarczego wykorzystania. Jedną z metod polega na odsalaniu zasolonej wody z równoczesnym zateżaniem i otrzymaniem soli [3].

Solanki kopalniane charakteryzują się znacznie większym stężeniem jonów Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> w stosunku do głównego składnika czyli NaCl, niż w przypadku typowych solanek, z których uzyskuje się sól warzoną. W technologii utylizacji wód kopalnianych zateża się surową solankę, bez wstępnego usunięcia z niej jonów Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Wadą takiego rozwiązania jest ograniczona wydajność węzła wyparnego i krystalizatora, zanieczyszczenie produktu głównego związkami magnezu, duża objętość trudnych do zagospodarowania ługów pokryształizacyjnych, a także związany z tym duży jednostkowy koszt otrzymania soli warzonej. Dlatego wskazane jest przeprowadzenie wstępnego oczyszczenia wody przed jej właściwą obróbką. Obiecującym sposobem usunięcia z wody zasolonej zanieczyszczeń, w szczególności jonów Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, jest elektrodializa [3].

Elektrodializa (ED) jest procesem membranowej separacji substancji jonowych na skutek różnicy potencjałów, przy zastosowaniu membran kationowymiennych przepuszczalnych tylko dla jonów dodatnich lub anionowymiennych przepuszczalnych tylko dla jonów ujemnych. Jony migrują do odpowiednich elektrod przez ww. membrany. W ten sposób w odpowiednich komorach elektrodializera powstaje koncentrat zawierający usuwane jony oraz pozbawiony ich diluat [4-6].

Jednym z parametrów charakteryzujących ED jest graniczna gęstość prądu. Ze względów ekonomicznych ED powinno prowadzić się przy najwyższej możliwej gęstości prądu, natomiast nie może ona przekroczyć granicznej gęstości prądu, ze względu na zachodzący w tych warunkach rozkład elektrolityczny cząsteczek wody w materiale membrany lub na jej powierzchni. Do dysocjacji elektrolitycznej wody dochodzi w warunkach, w których w warstwie przymembranowej stężenie migrującego jonu maleje do zera. W związku z tym dalsze zwiększanie napięcia nie powoduje zwiększenia szybkości odsalania. Wyznaczenie granicznej gęstości prądu jest bardzo istotne z punktu możliwości kontrolowania ED [7].

Jedną z metod wyznaczania granicznej gęstości prądu jest tzw. metoda Cowana - Browna, która polega na wyznaczeniu zależności oporności elektrycznej od odwrotności natężenia prądu, i w dalszej kolejności gęstości prądu odpowiadającej minimum tej zależności [8-9]. Przekroczenie granicznej gęstości prądu przyczynia się do znacznego wzrostu oporności elektrycznej. Celem przeprowadzonych badań było określenie składu chemicznego próbek wody kopalnianej z KWK "Budryk" oraz wyznaczenie granicznej gęstości prądu wód kopalnianych poddawanych elektrodializie, na przykładzie wód dołowych KWK "Budryk".

## 2. Metodyka badawcza

### 2.1. Badanie składu chemicznego próbek wody metodą chromatografii jonowej (IC)

Badania składu chemicznego pobranych próbek wody wykonano za pomocą chromatografu jonowego ICS5000 (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.

## 2.2. Wyznaczenie granicznej gęstości prądu - metoda Cowana-Browna

Badania mające na celu wyznaczenie granicznej gęstości prądu przeprowadzono w elektrodializerze o konstrukcji płytowo-ramowej, o aktywnej powierzchni membrany równej  $10 \text{ cm}^2$ . Roztwory elektrolitów (diluat, koncentrat i elektrodowy) cyrkulowano za pomocą pompy perystaltycznej, a liniową prędkość przepływu wewnątrz poszczególnych komór utrzymywano na poziomie  $0,5 \text{ cm/s}$ , celem kontrolowania polaryzacji stężeniowej. Każdy eksperyment przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Stosowane katody, jak i anody, zostały wykonane z platynowanego tytanu. Komory elektrodowe wypełniono  $1 \text{ M}$  roztworem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; natomiast komory diluatu i koncentratu wypełniono badaną próbką wody. W celu uniknięcia zmian stężenia w poszczególnych komorach, roztwory diluatu i koncentratu połączono.

W celu wyznaczenia granicznej gęstości prądu, doświadczalnie wyznaczono zależność prądowo-napięciową,  $I = f(U)$  w ustalonych warunkach pracy elektrodializera (skład, stężenie, temperatura, objętościowe natężenie przepływu roztworów). Badanie prowadzono przy maksymalnym napięciu pracy zasilacza ( $30 \text{ V}$ ). W trakcie eksperymentu zmieniano nastawę opornicy dekadowej w celu zmiany oporu zewnętrznego i w związku z tym zmiany napięcia zaciskowego elektrodializera. Pomiar charakterystyki prądowo-napięciowej rozpoczęto od najniższego napięcia zaciskowego przy praktycznie maksymalnym oporze opornicy dekadowej. Następnie odczytano z cyfrowych multimetrów, odpowiadający temu ustawieniu spadek napięcia na komorach elektrodializera oraz natężenie prądu. W kolejnym etapie stopniowo zmniejszano nastawę opornicy dekadowej, powodując wzrost napięcia zaciskowego elektrodializera, wzrost napięcia na komorach i gęstości prądu. Na podstawie uzyskanych charakterystyk prądowo-napięciowych wyznaczono graniczną gęstość prądu metodą Cowana-Browna.

Wyznaczenie granicznej gęstości prądu metodą Cowana-Browna polega na wykreśleniu na podstawie danych eksperymentalnych zależności oporu elektrycznego w funkcji odwrotności natężenia prądu (rys. 1). Po przekroczeniu granicznej gęstości prądu na wykresie można zaobserwować charakterystyczny wzrost oporu elektrycznego. Minimum krzywej odpowiada odwrotności prądu granicznego.

Wartości oporu elektrycznego niezbędne do sporządzenia wykresu  $R = f(1/I)$  obliczono korzystając z prawa Ohma oraz zmierzonych natężeń prądu i spadków napięć:

$$R = \frac{U}{I} \quad (1)$$

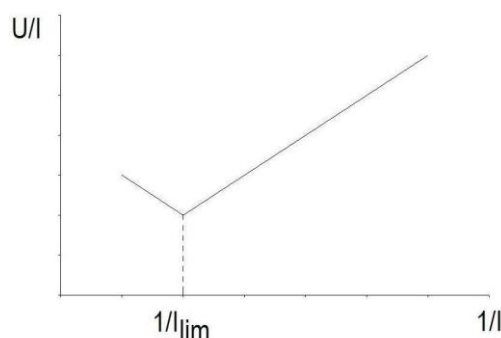
Na podstawie równań dwóch asymptot wykreślonych dla zależności  $R = f(1/I)$  wyznaczono ich punkt przecięcia odpowiadający odwrotności prądu granicznego  $\left(\frac{1}{I_{\text{lim}}}\right)$ . Graniczną gęstość prądu obliczono korzystając z zależności:

$$j_{\text{lim}} = \frac{I_{\text{lim}}}{A} \quad (2)$$

gdzie ,

$I_{\text{lim}}$  - natężenie prądu granicznego,

$A$  - powierzchnia aktywna membrany ( $10 \text{ cm}^2 = 0,001 \text{ m}^2$ ).



Rys. 1. Metoda Cowana-Browna - wyznaczenie granicznej gęstości prądu [10]

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

#### 3.1. Skład chemiczny pobranych próbek wody

Próbki wody miernie zasolonej i zasolonej z kopalni KWK "Budryk" poddano badaniu składu chemicznego metodą chromatografii jonowej (IC). W tabelach 1 i 2 przedstawiono skład chemiczny badanych próbek wody.

Tabela 1. Skład jonowy pobranych próbek wody - aniony

Oznaczenie próbki	Cl <sup>-</sup> g/dm <sup>3</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/dm <sup>3</sup>	F <sup>-</sup> mg/dm <sup>3</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/dm <sup>3</sup>	Br <sup>-</sup> mg/dm <sup>3</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/dm <sup>3</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> mg/dm <sup>3</sup>	I, mg/dm <sup>3</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/dm <sup>3</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> mg/dm <sup>3</sup>
KWK "Budryk", solanka	25,0	839	<0,4	0,64	48,8	8,2	<1	<1	196	0,21
KWK "Budryk", miernie zas.	19,9	292	<0,4	2,2	43,8	9,3	<1	<1	193	0,16

Tabela 2. Skład jonowy pobranych próbek wody - kationy

Oznaczenie próbki	Na <sup>+</sup> , g/dm <sup>3</sup>	Mg <sup>2+</sup> , mg/dm <sup>3</sup>	Ca <sup>2+</sup> , mg/dm <sup>3</sup>	Li <sup>+</sup> , mg/dm <sup>3</sup>	K <sup>+</sup> , mg/dm <sup>3</sup>	Sr <sup>2+</sup> , mg/dm <sup>3</sup>	Ba <sup>2+</sup> , mg/dm <sup>3</sup>
KWK "Budryk", solanka	14,7	689	618	1,8	186	16,7	<2
KWK "Budryk", miernie zasolona	11,4	580	466	1,6	115	12,7	<2

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<sup>-</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≤ 0,6 g/L

II - wody przemysłowe, zawartość Cl<sup>-</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 0,6 - 1,8 g/L

III - wody miernie zasolone, zawartość Cl<sup>-</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 1,8 - 25 g/L

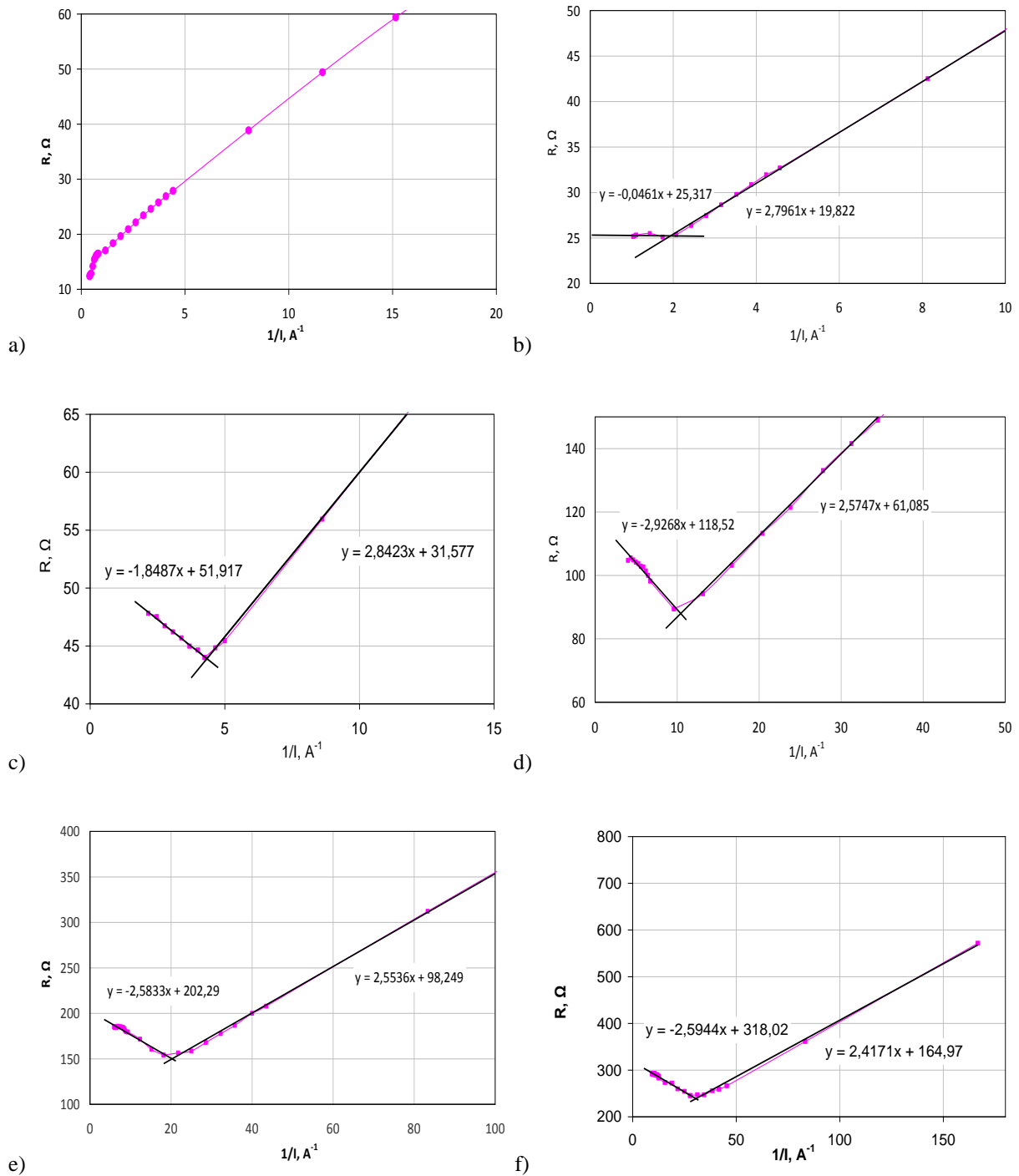
IV - solanki, zawartość Cl<sup>-</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≥ 25 g/L

Na podstawie analizy składu chemicznego badanych próbek wody można je zakwalifikować do następujących grup: grupa IV - solanka KWK Budryk, grupa III - woda miernie zasolona KWK Budryk.

#### 3.2. Graniczna gęstość prądu

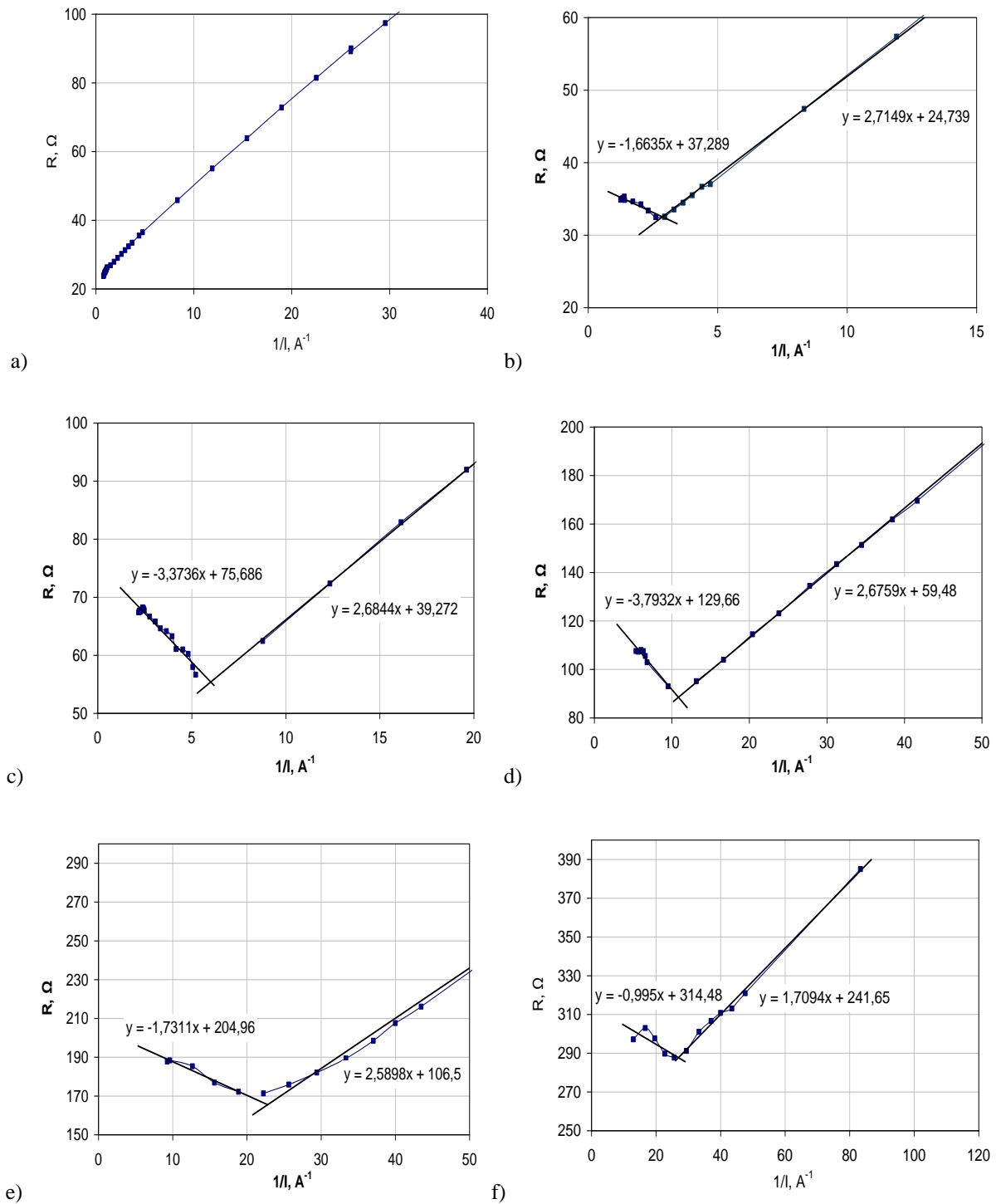
W celu wyznaczenia granicznej gęstości prądu zbadano charakterystykę prądowo-napięciową w elektrodializerze dla odpowiednich próbek wody. Wspomniane charakterystyki mierzono przy stałym stężeniu głównego składnika oraz stałej liniowej szybkości przepływu równej 0,5 cm/s. Następnie dla otrzymanych wyników wykreślono zależność  $R = f(1/I)$ .

Na wykresach 1 i 2 przedstawiono zależności oporu elektrycznego od odwrotności natężenia prądu badanych próbek dla różnych oczekiwanych stopni odsolenia wynikających z założonych stężeń końcowych chlorku sodu w odsalanej wodzie. Na podstawie analizy wykresów 1 a) i 2 a) stwierdzono, że graniczna gęstość dla tych roztworów (0% odsolenia) jest poza zakresem pomiarowym. Na wykresach nie zaobserwowano charakterystycznego wzrostu oporu elektrycznego. W związku z tym, w kolejnym etapie badań przeprowadzono doświadczenia dla różnych stężeń końcowych NaCl w badanych wodach, odpowiadających oczekiwanemu stopniowi odsolenia (wyk. 1b - 1f. oraz wyk. 2b - 2f).



Wykres 1. Zależność oporu elektrycznego od odwrotności natężenia prądu dla próbki solanki z KWK "Budryk" o stężeniu końcowym NaCl w odsolonej wodzie równym a)  $0,638 \text{ mol/dm}^3$  (0% odsolenia), b)  $0,319 \text{ mol/dm}^3$  (oczekiwany 50% stopień odsolenia), c)  $0,159 \text{ mol/dm}^3$  (oczekiwany 75% stopień odsolenia), d)  $0,079 \text{ mol/dm}^3$  (oczekiwany 87,5% stopień odsolenia), e)  $0,039 \text{ mol/dm}^3$  (oczekiwany 93,75% stopień odsolenia), f)  $0,019 \text{ mol/dm}^3$  (oczekiwany 96,87% stopień odsolenia).





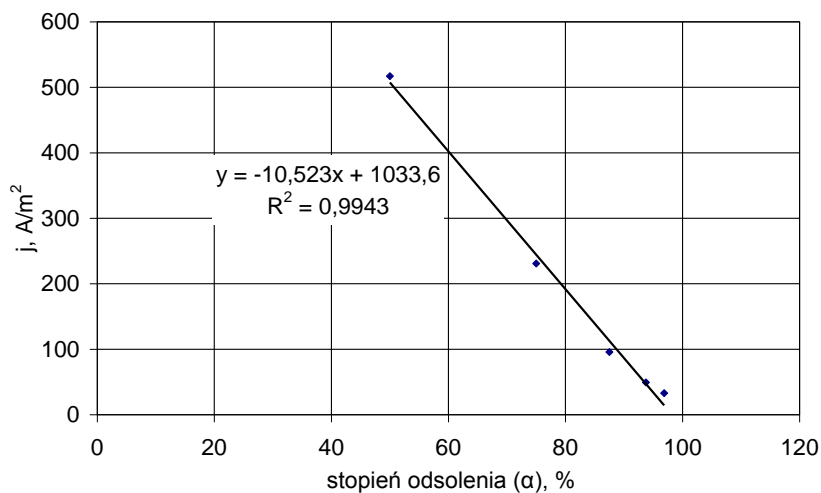
Wykres 2. Zależność oporu elektrycznego od odwrotności natężenia prądu dla próbki wody miernie zasolonej z KWK "Budryk" o stężeniu NaCl: a) 0,019 mol/dm<sup>3</sup> (oczekiwany 0% stopień odsolenia), b) 0,248 mol/dm<sup>3</sup> (oczekiwany 50% stopień odsolenia), c) 0,124 mol/dm<sup>3</sup> (oczekiwany 75% stopień odsolenia), d) 0,062 mol/dm<sup>3</sup> (oczekiwany 87,5% stopień odsolenia), e) 0,031 mol/dm<sup>3</sup> (oczekiwany 93,75% stopień odsolenia), f) 0,015 mol/dm<sup>3</sup> (oczekiwany 96,87% stopień odsolenia)

Na wykresach zależności oporu od odwrotności natężenia prądu (wyk. 1 b) - 1 f), 2 b) - 2 f), zaobserwowano wzrost oporu elektrycznego powstający w wyniku przekroczenia granicznej gęstości prądu (rozkład wody). Analiza wspomnianych wykresów pozwoliła stwierdzić, że graniczna gęstość prądu maleje wraz ze zmniejszeniem stężenia końcowego chlorku sodu w komorze diluatu, czyli ze wzrostem stopnia odsolenia wody w procesie elektrodializy.

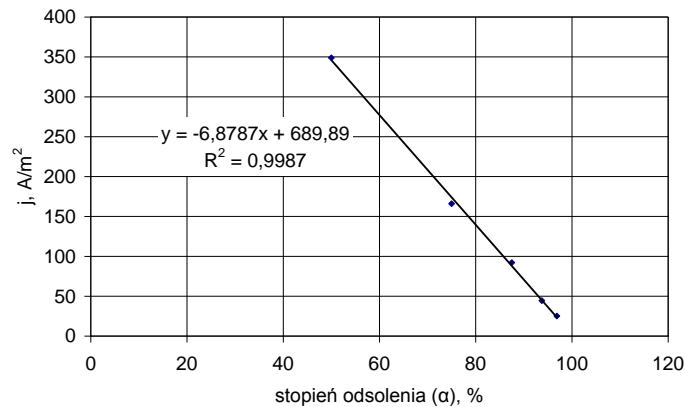
Tabela 3. Graniczne gęstości prądu w zależności od stopnia odsolenia solanki i wody miernie zasolonej z KWK "Budryk"

Stopień odsolenia, %	Stężenie NaCl, mol/dm <sup>3</sup>	Graniczna gęstość prądu, A/m <sup>2</sup>
<b>Solanka KWK "Budryk"</b>		
50	0,319	517
75	0,159	231
87,5	0,079	95,8
93,75	0,039	49,4
96,87	0,019	32,96
<b>Woda miernie zasolona KWK "Budryk"</b>		
50	0,248	348,9
75	0,124	166
87,5	0,062	92,1
93,75	0,031	44,4
96,87	0,015	25,1

Na podstawie wyznaczonych granicznych gęstości prądu dla poszczególnych rodzajów próbek sporządzono wykresy zbiorcze przedstawiające zależność gęstości prądu od % stopnia odsolenia ( $\alpha$ ) w przedziale od 50% do 96,87% dla wody zasolonej i miernie zasolonej. Stopień odsolenia związany jest ze stężeniem końcowym NaCl w odsalanej wodzie w procesie elektrodializy (wyk. 3. - 4.).



Wykres 3. Zależność granicznej gęstości prądu od stopnia odsolenia solanki KWK "Budryk"



Wykres 4. Zależność granicznej gęstości prądu od stopnia odsolenia wody miernie zasolonej KWK "Budryk"

Zgodnie z [10] graniczna gęstość prądu jest funkcją stężenia transportowanych składników. W wyniku wykreślenia zależności granicznej gęstości prądu od stopnia odsolenia, dla poszczególnych próbek otrzymano równania opisujące zależność  $I_{lim} = f(\alpha)$ . Na podstawie otrzymanych równań można oszacować graniczną gęstość próbek dla oczekiwanego % stopnia odsolenia wody (stężenia końcowego) w procesie elektrodializy.

#### 4. Podsumowanie

Celem przeprowadzonych badań było zbadanie składu chemicznego pobranych próbek wody oraz wyznaczenie granicznej gęstości prądu roztworów poddawanych elektrodializie. Badane wody zakwalifikowano do dwóch klas: solanki (solanka KWK Budryk) oraz wody miernie zasolone (woda miernie zasolona z KWK Budryk).

Analiza składu chemicznego próbek wody umożliwiła poznanie zakresu stężeń poszczególnych jonów w diluacji, niezbędnego do opracowania planu kolejnych eksperymentów nad elektrodialitycznym zmiękczeniem badanych wód oraz opracowaniem modelu transportu jonów w elektrodializerze. Natomiast zbadanie charakterystyk prądowo-napięciowych pozwoliło na wyznaczenie zależności granicznej gęstości prądu od stopnia odsolenia oraz oszacowanie gęstości prądu, poniżej której będzie można prowadzić elektrodialityczne usuwanie jonów wielowartościowych z otrzymanych od Zakładu Odsalania Dębieńsko próbek wody. Gęstość ta nie przekraczała 1000 A/m<sup>2</sup>.

#### 5. Literatura

- [1] Lewkiewicz-Małysa A., Winid B., Wybrane problemy związane z zagospodarowaniem wód kopalnianych, *Wiertnictwo Nafta Gaz* Tom 22/1 (2005), 217-224.
- [2] *Rocznik Statystyczny GUS 2012*.
- [3] Turek M., Utylization of saline wastewaters, *Przemysł Chemiczny* 84/6 (2005), 434-436.
- [4] Baker R.W., *Membrane Technology and Applications*, Wiley, 2004.
- [5] Noble R.D., Stern S.A., *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*, Elsevier, 2003.
- [6] Nunes Pereira S., Peinemann K.-V., *Membrane Technology in the Chemical Industry*, Wiley-VCH, 2006.
- [7] Rautenbach R., *Procesy membranowe*, WNT, Warszawa 1996.
- [8] Cowan D.A., Brown J.H., Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cells, *Ind. Eng. Chem.*, 51 (12) (1959) 1445-1448.
- [9] Praca pod redakcją A. Narębskiej, *Membrany i membranowe techniki rozdziału*, Wyd. UMK, Toruń 1996.
- [10] Tanaka Y., *Ion exchange membranes fundamentals and applications*, Membrane Science and Technology Series, Elsevier 2007.

Autorka jest 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





**OPRACOWANIE SPOSOBU ROZDRABNIANIA  
PRÓBEK DO ZAWIESINOWEJ ANALIZY  
DOLOMITU I MAGNEZJI TECHNIKĄ ICP-AES**

Autor/Autorzy: mgr inż. Joanna Bok-Badura

Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Marian Turek

Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii

Wydział Chemiczny

Politechnika Śląska

e-mail: Joanna.Bok-Badura@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** dolomit, magnezja, zawiesina, ICP-AES, metody rozdrabniania

**Streszczenie:**

W artykule przedstawiono sposoby rozdrabniania materiałów do zawiesinowej analizy techniką ICP-AES. Stosowanymi w badaniach materiałami były certyfikowane materiały odniesienia dolomitu i magnezji. Przedstawiono trzy metody rozdrabniania dolomitów i magnezji: mielenie ręczne w moździerzu agatowym, mielenie w młynie wibracyjnym oraz mielenie metodą „bottle and bead”. Na podstawie przeprowadzonych badań rozkładu wielkości cząstek oraz obserwacji rozdrobnionych materiałów z zastosowaniem elektronowego mikroskopu skaningowego wybrano metodę pozwalającą na uzyskanie materiałów o pożądanych rozmiarach ziaren. Omówiono również zalety i ograniczenia każdej z metod, co pozwala na dobranie najlepszej metody do określonego materiału i zastosowania.

**THE GRINDING METHOD DEVELOPMENT FOR SLURRY ANALYSIS OF DOLOMITE AND  
MAGNESIA BY ICP-AES TECHNIQUE**

**keywords:** dolomite, magnesia, slurry, ICP-AES, grinding methods

## Wprowadzenie

Dolomit i magnezja są surowcami w wielu procesach technologicznych. Otrzymuje się z nich m. in. materiały ogniotrwałe, filtry wody czy nawozy sztucznych [1-3]. Ze względu na różnorodne zastosowanie surowce dolomitowe i magnezjowe muszą charakteryzować się odpowiednim składem chemicznym. Skład ten, jest ściśle określany przez normy, które poza wskazaniem minimalnych lub maksymalnych stężeń poszczególnych składników opisują również metody ich oznaczania. Opisywane metody są zwykle bardzo pracochłonne, czasochłonne i niejednokrotnie wymagają stosowania dużej ilości agresywnych odczynników oraz wysokich temperatur. Wynika to z trudności w przeprowadzaniu próbek materiałów ceramicznych do roztworu na drodze stapiania lub roztwarzania. Metody te ponadto nie pozwalają na jednoczesną analizę wielu pierwiastków, a wskazują często konieczność oznaczania każdego z osobna [4-6]. Czynniki te ogólnie wpływają na znaczne wydłużenie czasu analizy oraz generują wysokie koszty. Z tych względów wskazane jest opracowanie metody jednoczesnego oznaczania wielu pierwiastków, która nie będzie poprzedzona czasochłonnym i pracochłonnym etapem przygotowania próbek. Możliwość takie daje zawieszinowa analiza dolomitu i magnezji techniką ICP-AES. Pozwala ona pominąć żmudny etap przygotowania próbek, nie wymaga stosowania drogich i niebezpiecznych odczynników oraz rozbudowy aparatury. Wymaga jednak doboru optymalnych parametrów analizy oraz opracowania sposobu przygotowania próbek, w którym najważniejsze jest uzyskanie właściwego uziarnienia badanego materiału. Odpowiednio małe uziarnienie ma na celu zapewnienie badanemu materiałowi transportu identycznego jak w przypadku próbek ciekłych tj. jedno ziarno analizowanego materiału powinno być transportowane przez jedną kroplę aerozolu. Wielkość cząstek analizowanego materiału, poprzez wpływ na transport w pole plazmy, decyduje o efektywności wzbudzenia, a tym samym o intensywności uzyskiwanego sygnału analitycznego. Przyjmuje się, iż najlepsze wyniki są osiągnięte, gdy rozmiar cząstek jest mniejszy od 5, 8 lub 10  $\mu\text{m}$  w zależności od właściwości analizowanego materiału [7-9].

W artykule przedstawiony zostanie przegląd metod rozdrabniania materiałów stałych oraz wyniki badań rozdrabniania dolomitów. Wybrana zostanie także najlepsza metoda rozdrabniania do zastosowania w zawieszinowej analizie metodą ICP-AES dolomitów i magnezji.

## Metody rozdrabniania substancji stałych

Rozdrobnienie badanego materiału jest etapem kluczowym preparatyki próbek w formie zawiesin. Poza wielkością ziaren dobierane są również środki stabilizujące zawiesinę oraz ustalona zostaje metoda homogenizacji zawiesiny w trakcie wprowadzania jej w pole plazmy. Istnieje wiele metod rozdrabniania, które pozwalają osiągnąć odpowiednie uziarnienie, a ich dobór zależy głównie od właściwości analizowanego materiału. W tabeli 1 przedstawiono przykładowe sposoby rozdrabniania różnych materiałów oraz uzyskane wyniki [7].

Tabela 1. Metody rozdrabniania stosowane w preparatyce zawiesin do analizy techniką ICP-AES [7]

Metoda rozdrabniania	Materiał	Czas rozdrabniania	Uzyskane uziarnienie, $\mu\text{m}$
„bottle and bead”	Materiały ogniotrwałe	15 h	< 5
	Cegła ogniodoporna	2 h	2-2,5
	Żużel	3 h	< 10
Kulowy młyn wibracyjny	Materiały geologiczne	16 h	7-10
Młyn walcowo-pierścieniowy	Materiały ogniotrwałe	-	< 10
Mikro młynek	Węgiel	30 min	< 25
	Skały krzemianowe	8 h	< 3
	Rudy i minerały	10 – 15 min	< 8

Metoda „bottle and bead” jest szeroko stosowana do przygotowywania próbek różnego rodzaju np. próbek materiałów ogniotrwałych, cegieł, materiałów roślinnych (szpinak, czosnek pyłki roślinne), czy rolniczych (nawozy sztuczne) [7, 10-12]. Metoda polega na wprowadzeniu odważonej próbki (zwykle 0,1 – 1 g) do polipropylenowego pojemnika, dodaniu odpowiedniej ilości mielników (w zależności od masy próbki oraz materiału mielników) i zalaniu wodą bądź innym rozpuszczalnikiem. Tak przygotowaną próbkę do mielenia umieszcza się na wytrząsarce laboratoryjnej i wytrząsa przez określony czas w celu otrzymania zawiesiny składającej się z ziaren o odpowiednich rozmiarach. Następnie zawiesinę przenosi się do kolby miarowej przez sito oddzielające mielniki lub oddziela mielniki i suszy. Technika ta jest tania i pozwala na mielenie wielu próbek jednocześnie (w zależności od rodzaju wytrząsarki). Materiał mielący dobiera się biorąc pod uwagę trwałość materiału mielonego oraz oznaczane w nim pierwiastki. W praktyce stosowane są kulki stalowe, cyrkonowe oraz z węgla wolframu. Skład mielników powinien być dokładnie znany w celu wykluczenia zanieczyszczenia badanego materiału analizem.

Kulowy młyn wibracyjny składa się zwykle z cylindrycznego pojemnika oraz mielników wykonanych z tego samego materiału. Materiał rozdrabniany umieszczany jest w pojemniku razem z mielnikami w odpowiedniej proporcji, pojemnik jest następnie szczelnie zamykany i umieszczany na maszynie wywołującej wibracje. Materiał jest mielony w wyniku zderzania się z mielnikami oraz ściankami naczynia. Młyn może działać na sucho lub na mokro w zależności od potrzeby. Materiałem, z którego może być zbudowany młyn jest najczęściej stal, agat, węgiel wolframu. Podobnie jak w przypadku metody „bottle and bead” przy doborze tej techniki mielenia należy mieć na uwadze możliwość zanieczyszczenia próbki.

Podobne działanie do młyna kulowego wykazuje młyn wibracyjny walcowo-pierścieniowy. Zamiast kul mielących stosowane są pierścienie, pomiędzy którymi umieszcza się materiał mielony i poddaje wibracji. W wyniku tarcia materiału o ścianki pierścieni wywołanych wibracjami młyna następuje rozdrobnienie badanego materiału.

Wybór sposobu mielenia oraz czas mielenia jest uzależniony od rodzaju przygotowywanej próbki. Także wybór czynnika rozdrabniającego lub mielącego może mieć wpływ na otrzymywane wyniki analizy i zależy od materiału, który jest rozdrabniany. Materiał mielący powinien być twardszy niż materiał mielony i nie powinien zawierać substancji, które mogłyby wpływać na wyniki analizy np., gdy oznaczane jest żelazo stosowanie młyna stalowego może powodować zwiększenie stężenia w wyniku zanieczyszczenia materiałem budulcowym młyna [7].

## Materiały i odczynniki

Do badań stosowano certyfikowane materiały odniesienia dolomitu i magnezji (CRM 782-1 Dolomite i CRM 389/1 Magnesia).

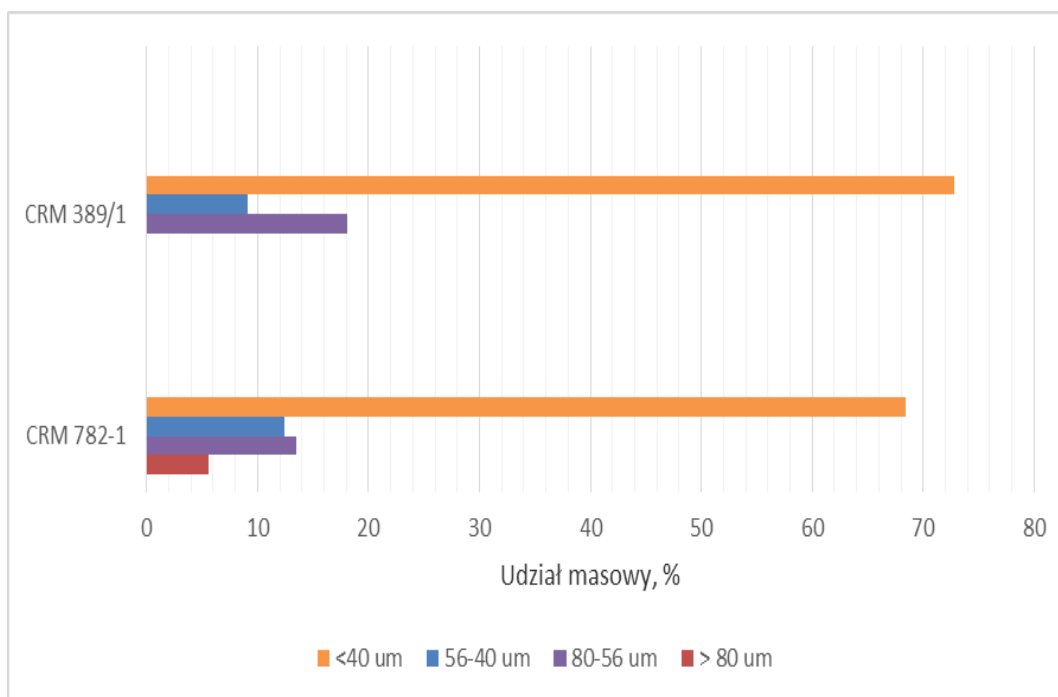
## Przeprowadzone badania

W celu rozdrobnienia wyjściowego materiału wykorzystano trzy sposoby mielenia: mielenie w stalowym młynie wibracyjnym ze stalowymi kulami, rozdrabnianie mechaniczne w moździerzu agatowym, mielenie metodą „bottle and bead” z zastosowaniem 4 mm kulek z węgliku wolframu, które wytrząsano razem z rozdrabnianym materiałem na wytrząsarce laboratoryjnej.

Wielkość cząstek rozdrobnionych materiałów analizowano wstępnie przez przesianie przez sito o wymiarach oczek równych 40  $\mu\text{m}$ . Następnie rozmiar otrzymanych w wyniku mielenia ziaren obserwowano przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego (Phenom Pro Desktop Sem). Dokładniejsze wyniki uwzględniające rozkład wielkości cząstek uzyskano poprzez badanie rozkładu wielkości cząstek aparatem Analysette 22 (Fritsch). Wpływ wielkości ziaren na intensywność sygnału analitycznego zbadano przy użyciu atomowego spektrometru emisyjnego ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (Varian 710-ES).

## Dyskusja wyników

Dla materiałów wyjściowych wykonano analizę sitową, której wyniki przedstawia wykres nr 1. W przypadku obydwu materiałów największy udział stanowią cząstki o rozmiarach ziaren mniejszych niż 40  $\mu\text{m}$  (około 70%).

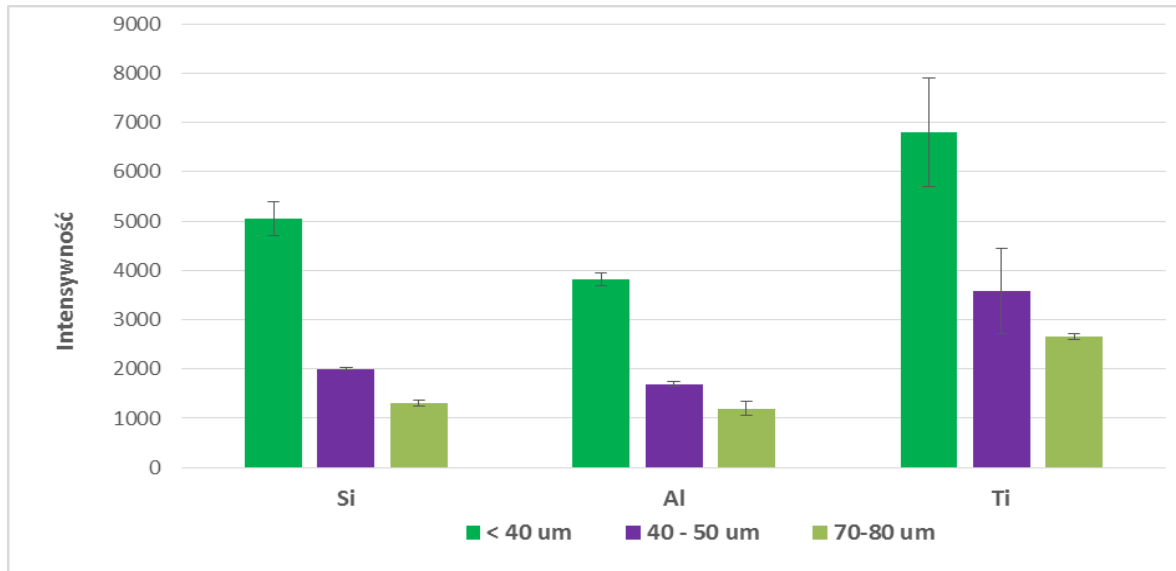


Wykres 1. Wyniki analizy sitowej oryginalnych próbek dolomitu CRM 782-1 oraz magnezji CRM 389/1

Jednakże ze względu na to, że rozmiar cząstek istotnie wpływa na transport substancji w pole plazmy oraz na intensywność uzyskiwanego sygnału analitycznego ważne jest stosowanie zawieszin, których rozmiary cząstek są jak najmniejsze. Wpływ wielkości cząstek na intensywność sygnału analitycznego przedstawia wykres nr 2.



Najbardziej intensywne sygnały zostały otrzymane dla frakcji zawierającej cząstki o rozmiarach ziaren mniejszych od 40  $\mu\text{m}$ , dla których intensywności sygnałów analitycznych są nawet dwa razy większe niż dla frakcji o rozmiarach ziaren 70-80  $\mu\text{m}$ . To potwierdza, że najmniejsze rozmiary ziaren pomagają zapewnić dużą wydajność transportu badanej substancji w pole plazmy i stąd konieczność rozdrabniania.

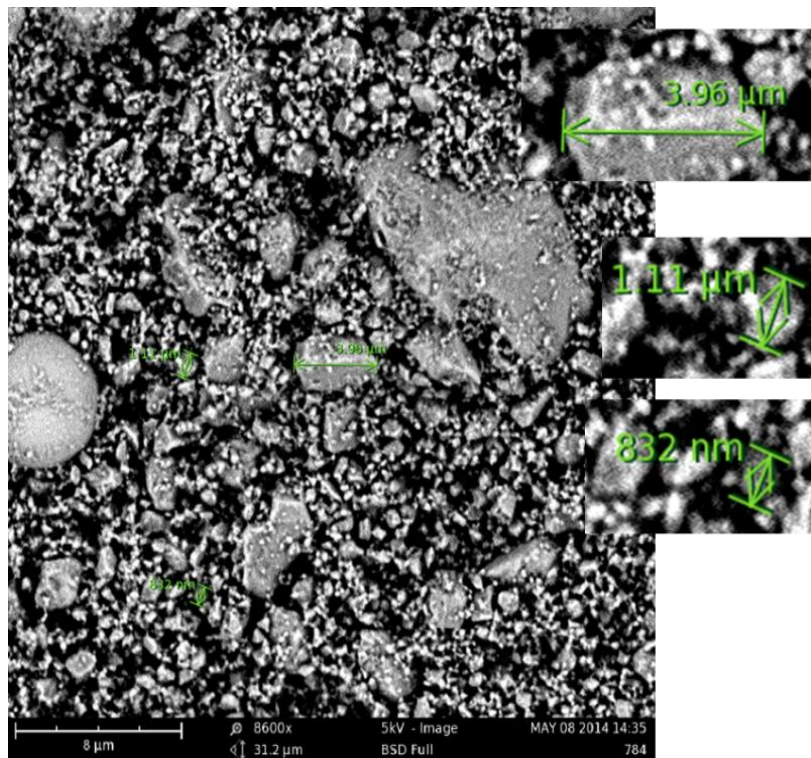


Wykres 2. Zależność intensywności sygnału analitycznego od rozmiarów cząstek dolomitu CRM 782-1

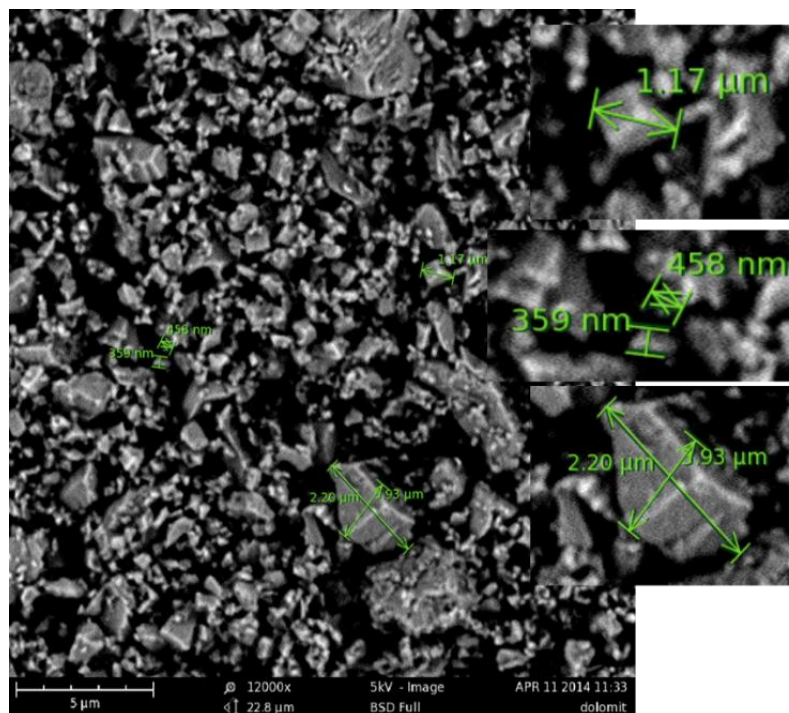
Badane materiały rozdrabniano przy użyciu młyna wibracyjnego, moździerza agatowego oraz metodą „bottle and bead”. W przypadku mielenia w młynie wibracyjnym konieczne jest stosowanie próbek o masie nie mniejszej niż 100 g (ze względu na rozmiar użytego młyna), co dla analizy niewielkich ilości próbek jest niekorzystne. Mielenie w moździerzu agatowym jest czasochłonne i wymaga największej pracy laboranta. Mielenie metodą „bottle and bead” pozwala na mielenie niewielkich ilości próbek (0,25 – 1 g). W celu porównania efektywności mielenia przygotowano serię próbek do mielenia w młynie wibracyjnym, moździerzu agatowym oraz metodą „bottle and bead”. Mielenie w młynie wibracyjnym prowadzono przez godzinę, mielenie ręczne ok 30 minut, mielenie metodą „bottle and bead” (4, 6, 8 h).

Rysunki 1 i 2 przedstawiają obrazy SEM dolomitu mielonego ręcznie w moździerzu agatowym oraz dolomitu mielonego metodą „bottle and bead” przez 6 h. Z przedstawionych obrazów można wstępnie wywnioskować, że mielenie metodą „bottle and bead” jest bardziej efektywne (największe widoczne ziarna mają rozmiary ok 3  $\mu\text{m}$  i jest ich niewiele). Ze względu na to, że metody polegające na obserwacji badanego materiału nie dają wystarczających informacji na jego temat tj. nie pozwalają na określenie liczby ziaren danych rozmiarów w badanym materiale wykonano analizę rozkładu wielkości cząstek metodą DLS (Dynamic Light Scattering). Wykres nr 3 przedstawia porównanie rozkładu wielkości cząstek w zależności od zastosowanej metody rozdrabniania. Najlepsze wyniki osiąga się metodą „bottle and bead”. Metoda ta dodatkowo pozwala na mielenie niewielkich ilości próbek (stokrotnie mniejsze niż w młynie wibracyjnym). Jednakże mielenie to trwa znacznie dłużej, od 2 do 8 godzin w zależności od wielkości ziaren materiału wyjściowego. Mielenie w moździerzu agatowym pozwala na uzyskanie dużej ilości cząstek w rozmiarach poniżej 30  $\mu\text{m}$ , co również wg niektórych autorów jest akceptowalne [13]. Dodatkowo nie jest tak czasochłonne jak metoda „bottle and bead” ani nie wymaga dużych ilości próbek jak w przypadku mielenia w młynie wibracyjnym.

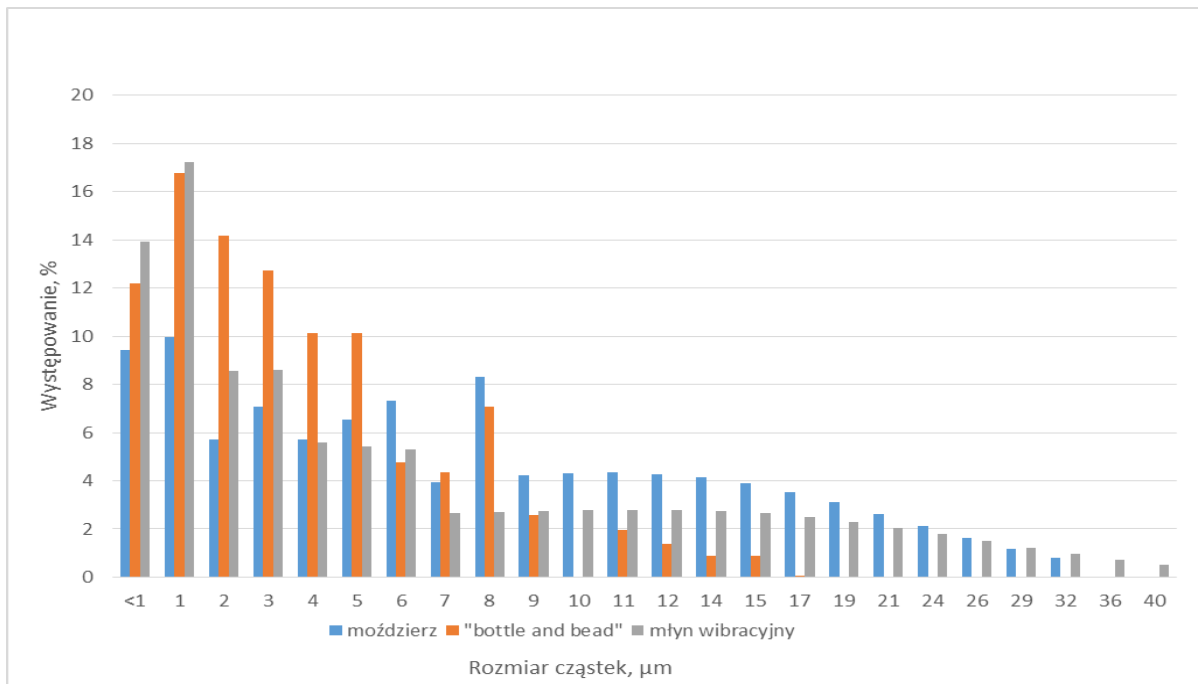




Rysunek 1. Obraz SEM dolomitu CRM 782-1 mielonego w móżdzierzu agatowym (ok. 30 minut)

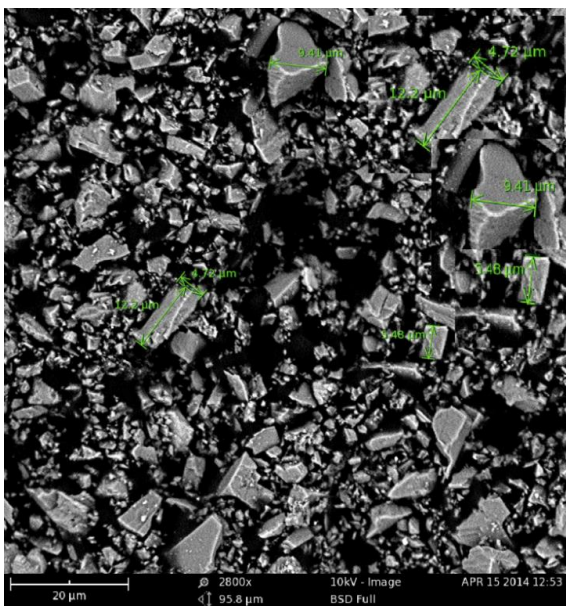


Rysunek 2. Obraz SEM dolomitu CRM 782-1 mielonego 6 godzin metodą „bottle and bead”

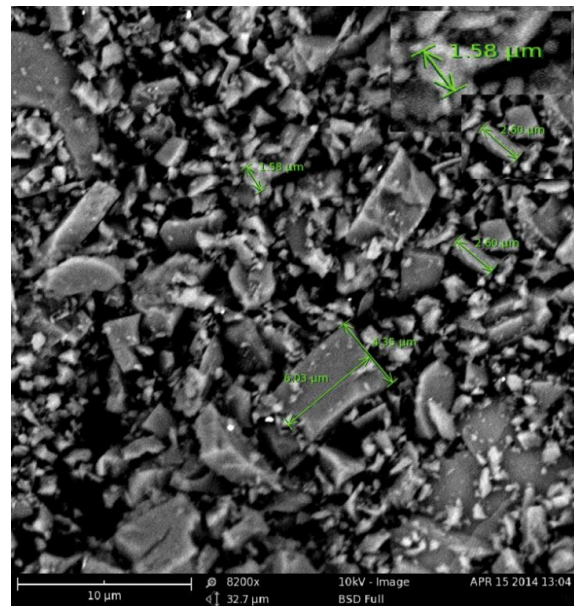


Wykres 3. Porównanie rozkładu wielkości cząstek dolomitu CRM 782-1 mielonego różnymi metodami

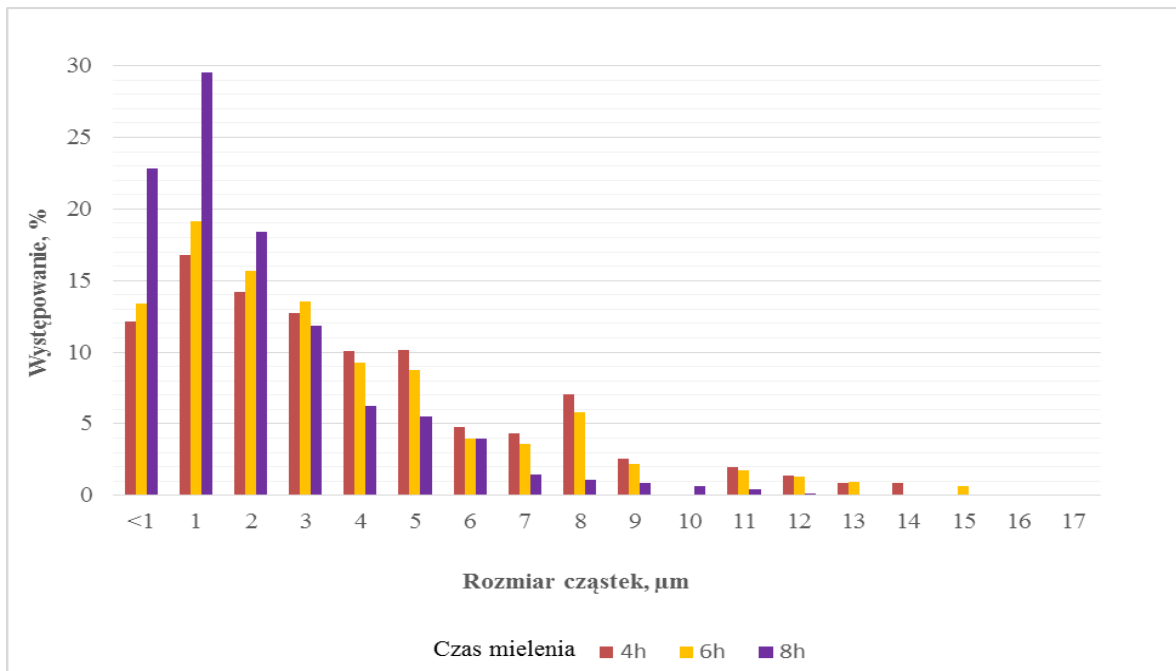
Zależność wielkości cząstek od czasu mielenia metodą „bottle and bead” przedstawia wykres nr 4. Najlepsze rezultaty osiągane są w przypadku długotrwałego mielenia. Po 8 godzinach udział cząstek o rozmiarach większych od 10 µm jest najmniejszy i stanowi kilka procent. W przypadku 4 i 6 godzin mielenia rozkład wielkości cząstek jest zbliżony i również największą część stanowią cząstki o rozmiarach poniżej 10 µm. Dodatkowym potwierdzeniem tego są obrazy SEM dolomitu 782-1 mielonego metodą „bottle and bead” przez 4 i 8 godzin (Rysunek 3 i 4).



Rysunek 3. Obraz SEM dolomitu CRM 782-1 mielonego 4 godziny metodą „bottle and bead”



Rysunek 4. Obraz SEM dolomitu CRM 782-1 mielonego 8 godzin metodą „bottle and bead”



Wykres 4. Porównanie wielkości rozkładu cząstek dolomitu CRM 782-1 mielonego metodą „bottle and bead” przez 4, 6 i 8 godzin

## Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań uznano, że metoda „bottle and bead” pozwala na uzyskanie najmniejszych rozmiarów ziaren, co powinno korzystnie wpływać na wyniki analizy techniką ICP-AES. Satisfakcjonujące wyniki uzyskano również z zastosowaniem metody mielenia ręcznego w moździerzu agatowym oraz mielenia w młynie wibracyjnym. Ze względu na dalsze etapy badań, których celem ma być oznaczanie wybranych pierwiastków w dolomitach i magnezji metodą ICP-AES z zawiesinowym wprowadzaniem próbek konieczne jest wybranie metody rozdrabniania, która pozwoli na stosowanie niewielkich ilości próbek oraz nie będzie wydłużała całego procesu preparatyki próbek. Z tego względu mielenie w młynie wibracyjnym jest niekorzystne, ponieważ wymaga stosowania dużych ilości próbek, natomiast metoda „bottle and bead” wymaga mielenia przez długi okres czasu. Najlepszą metodą byłoby mielenie w moździerzu agatowym, ponieważ pozwala na mielenie niewielkich ilości próbek, nie jest czasochłonne, a ponadto nie wymaga stosowania dodatkowej aparatury (młyn, wytrząsarka).

## Bibliografia

- [1] EN 1017:2014-9 - Chemicals used for treatment of water intended for human consumption - Half-burnt dolomite.
- [2] PN C-87006-2:1996. Calcium-magnesium Fertilizers - Classification, Designation And Specification.
- [3] Clancy, T. A. and Benson, D. J. (1983) Refractory Dolomite Raw Materials, in Proceedings of the Raw Materials for Refractories Conference: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 4, Issue 1/2 (ed W. Smothers), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- [4] EN ISO 10058-1:2008 Chemical analysis of magnesite and dolomite refractory products (alternative to the X-ray fluorescence method) – Part 1: Apparatus, reagents, dissolution and determination of gravimetric silica.
- [5] EN ISO 10058-2:2008 Chemical analysis of magnesite and dolomite refractory products (alternative to the X-ray fluorescence method) – Part 2: Wet chemical analysis.

- [6] EN ISO 10058-2:2008 Chemical analysis of magnesite and dolomite refractory products (alternative to the X-ray fluorescence method) – Part 3: Flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES).
- [7] L. Ebdon M. E. Foulkes, S. Hill. Direct Atomic Spectrometric Analysis by Slurry Atomisation. Part 9. Fundamental Studies of Refractory Samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1990, 5, str. 67.
- [8] H. Matusiewicz. Slurry Sample Introduction in Atomic Spectrometry. *Advances in Atomic Spectroscopy*. 2002, 7, str. 237.
- [9] M. C. Santos J. A. Nóbrega. Direct analysis of clay and refractory materials slurries by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing using the simplified generalized standard additions method. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2007, 22, str. 93.
- [10] Z. Wang Z. Ni, D. Qiu, T. Chen, G. Tao, P. Yang. Determination of metal impurities in titanium dioxide using slurry sample introduction by axial viewing inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2004, 19, str. 273.
- [11] L. Marjanovic R. I. McCrindle, B. M. Botha, J. H. Potgieter. Analysis of cement by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using slurry nebulization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2000, 15, str. 983.
- [12] M. Marjanovic R. I. McCrindle B. M. Botha, P. P. Ndibewu. Multi-element determinations of N,N-dimethylformamide (DMF) coal slurries using ICP-OES. *Fuel*. 2008, 88, str. 719.
- [13] M. C. Santos J. A. Nóbrega. Direct analysis of clay and refractory materials slurries by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing using the simplified generalized standard additions method. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2007, 22, str. 93.





## MODELOWANIE JAKO UNIWERSALNE NARZĘDZIE DO OCENY URAZOWOŚCI KIEROWCY PODCZAS ZDEZENIA CZOŁOWEGO

Autorzy: mgr inż. Michał Burkacki<sup>1</sup>, mgr inż. Sławomir Suchoń<sup>1</sup>

Opiekun naukowy: Dr hab. inż. Marek Gzik, prof. nzw. w Pol. Śl.

<sup>1</sup> Katedra Biomechatroniki

Wydział Inżynierii Biomedycznej

Politechnika Śląska w Gliwicach

e-mail: [michal.burkacki@polsl.pl](mailto:michal.burkacki@polsl.pl), [slawomir.suchon@polsl.pl](mailto:slawomir.suchon@polsl.pl)

**Słowa kluczowe:** modelowanie człowieka, kryteria urazowości, wypadek samochodowy, MADYMO, system HANS

### Streszczenie:

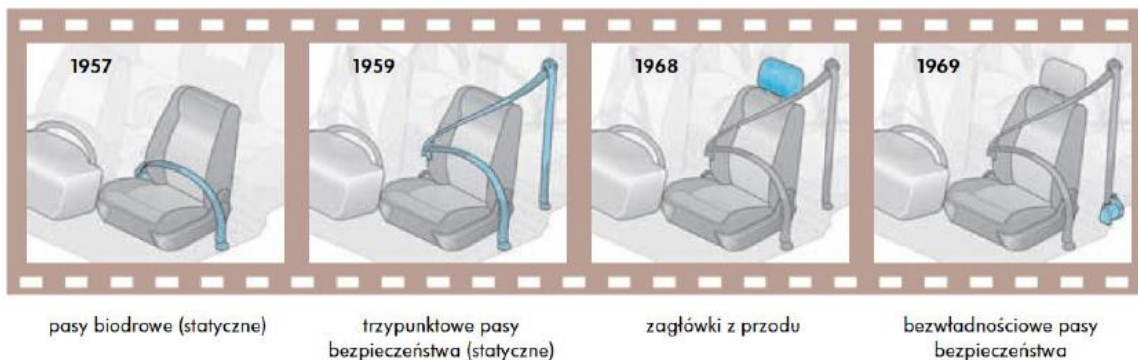
Praca opisuje metodykę modelowania wypadku samochodowego w środowiska MADYMO. Autorzy stosują metodę symulacji komputerowej do zbadania urazowości kierowcy samochodu rajdowego z uwzględnieniem stosowanych systemów bezpieczeństwa: fotela kubelkowego, kasku, pasów wielopunktowych i system HANS. System HANS ma na celu zmniejszenie obciążeń działających na głowę i odcinek szyjny kierowcy.

## MODELLING AS UNIVERSALS TOOL FOR FRONTAL CRASH INJURY ANALYSIS

**Keywords:** human modelling, injury criterion, car crash, MADYMO, HANS system

## 1. Wstęp

Przez ponad dwieście lat od pierwszej przejażdżki pojazdu kołowego (Fardiera a vapeur, 1771r.) w dziedzinie motoryzacji został wykonany ogromny postęp. Obecnie najszybszy samochód na świecie osiąga prędkość 445km/h (SSC Ultimate Aero TT, 2004r.). Coraz lepsze osiągi i coraz większa ilość pojazdów na drogach kieruje coraz większą uwagę przemysłu motoryzacyjnego na bezpieczeństwo. Systemy bezpieczeństwa podlegają ciągłej modernizacji. Widać to na przykładzie ewolucji pasów bezpieczeństwa (rys.1). W latach Współczesne auta są wyposażone w szereg systemów bezpieczeństwa, które zostały wymienione i pokrótce opisane w rozdziale 2. Systemy te wymagają przeprowadzenia weryfikacji ich skuteczności, dlatego stosuje się tzw. crash testy – testy zderzeniowe pojazdów przeprowadzane w ściśle określonych warunkach. Do testów zderzeniowych wykorzystuje się specjalne manekiny wyposażone w szereg czujników. Obecnie stosowanym manekinem w testach Euro NCAP jest rodzina Hybrid III, który jest również wykorzystywany do tworzenia wirtualnych modeli w środowisku MADYMO.



Rys.1 Ewolucja pasów bezpieczeństwa [1]

Ocena bezpieczeństwa pojazdu według Euro NCAP wymaga przeprowadzenia serii testów zderzeniowych, które generują duże koszty związane z potrzebą zniszczenia kilku pojazdów. Zastąpienie pewnych etapów procesu weryfikacji systemów bezpieczeństwa poprzez testy modelowe może pomóc w redukcji kosztów.

### 1.1. Zalety i ograniczenia modelowania

Badania modelowe posiadają kilka ważnych zalet: są tańsze niż doświadczalne testy na obiekcie realnym wyniki takich badań są rekursywne, łatwo można modyfikować parametry modelu i jego strukturę; łatwo można kształtować dane inicjalizujące; można niezależnie selekcjonować wpływ wybranych bodźców zewnętrznych, które w czasie rzeczywistym występują jednocześnie i są nierozłączne lub niewyznaczalne.

## 2. Systemy bezpieczeństwa stosowane w samochodach

We współczesnych samochodach stosowany jest szereg systemów mających zwiększyć bezpieczeństwo podróżujących. Systemy bezpieczeństwa można podzielić ze względu na sposób działania na dwie główne grupy: systemy aktywne i systemy bierne.

Systemy aktywne (rys.2):

- system przeciwblokujący – ABS
- system wspomagania nagłego hamowania – HBA
- elektroniczna blokada układu różnicowego – EDS
- system regulacji poślizgu napędu – ASR
- system stabilizujący tor jazdy – ESR
- system dostosowujący prędkość jazdy – ACC
- system doświetlający drogę – AFS
- system informacji martwego pola – BLIS
- układ monitorowania pasa ruchu – LKA
- ostrzeżenie o dekoncentracji kierowcy – DAC
- system ostrzeżenia o kolizji z funkcją automatycznego hamowania



*Rys.2 Przykład systemu aktywnego – system doświetlający drogę AFS [2]*

Systemy bierne (rys.3):

- wzmocniony i sztywny szkielet nadwozia ze strefami kontrolowanego zgniotu
- system ostrzeżenia o niezapiętych pasach
- klejone szyby przednie
- układ odłączania akumulatora
- umieszczenie zbiornika paliwa poza strefą zgniotu
- zabezpieczenie w razie dachowania
- poduszki powietrzne i napinacze pasów
- aktywne zagłówki
- foteliki dziecięce
- poduszka powietrzna pieszych

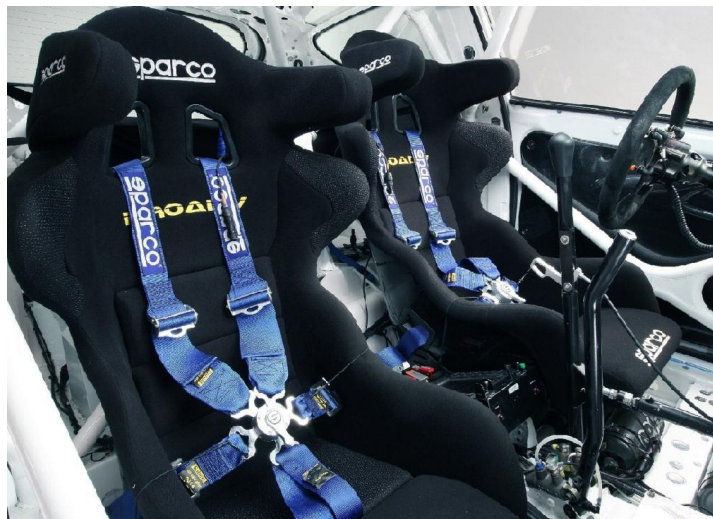
Poduszka bezpieczeństwa kierowcy  
napełniona



*Rys.3 Przykład systemu biernego – poduszka powietrzna [1]*

Systemy bezpieczeństwa stosowane w rajdach są systemami biernymi, ale nie spotyka się ich w użytku codziennym, są to:

- klatka bezpieczeństwa
- fotel kubelkowy
- pasy szelkowe
- kombinezon rajdowy
- kask
- system HANS (rys.4)



*Rys.4 Wnętrze samochodu rajdowego [3]*

Wszystkie wymienione systemy można implementować do środowiska MADYMO. Systemy aktywne będą wymagały zastosowania dodatkowo systemu PRESCAN, który pozwoli ocenić ich wpływ na sytuację powstania kolizji i wygeneruje warunki początkowe wprowadzane następnie do MADYMO, które posłużą do analizy samego momentu zderzenia.



## 2.1. System HANS

Kierowca rajdowy jest stosunkowo dobrze zabezpieczony w przypadku zderzenia. Klatka bezpieczeństwa usztywnia konstrukcję pojazdu chroniąc kierowcę i pilota, podczas gdy fotele kubelkowe i wielopunktowe pasy szelkowe zatrzymują korpus ciała. Jednak pęd utrzymuje ruch głowy w przód. Dodatkowa waga kasku działa w tym przypadku na niekorzyść (waga głowy plus waga kasku). Taki mechanizm prowadzi do uszkodzeń odcinka szyjnego kręgosłupa, pęknięć podstawy czaszki i uszkodzeń mózgu. Aby przeciwdziałać tej sytuacji stosuje się system HANS (Rys.5). Składa się on z wyprofilowanej konstrukcji umożliwiającej założenie urządzenia na barki kierowcy, które następnie przypina się paskami do kasku za pomocą kotw.

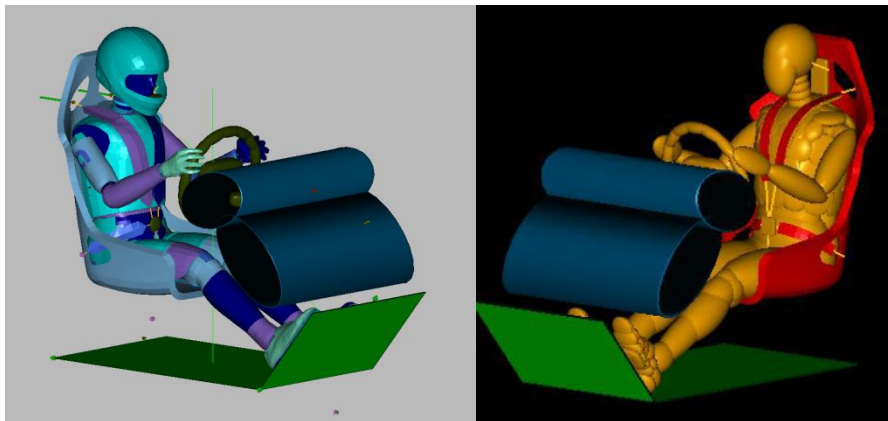


Rys.5 System HANS [4]

## 3. Etapy tworzenia modelu

W pierwszym etapie tworzenia modelu należy odwzorować geometrię otaczającą manekina podczas wypadku. Elementy deski rozdzielczej, kolumny kierownicy i kierownicy oraz podłogi i pedałów w modelu stworzonym do analizy systemu Hans, zostały stworzonych z brył typu *multibody* (MB). Jako kierowcę użyto modelu manekina Hybrid III 50th zweryfikowanego na potrzeby testów zderzeniowych przez firmę Tass International – twórcę oprogramowania MADYMO. Kask kierowcy, fotel kubelkowy i konstrukcja systemu HANS zostały stworzone z brył *facet* (FC). Zostały one stworzone na podstawie modeli CAD, które posłużyły do stworzenia siatki elementów skończonych z użyciem programu LS Prepost. Pasy bezpieczeństwa i paski HANS stworzono przy pomocy wbudowanego w MADYMO narzędzia *Belt Fitting Tool* metodą elementów skończonych (FE).

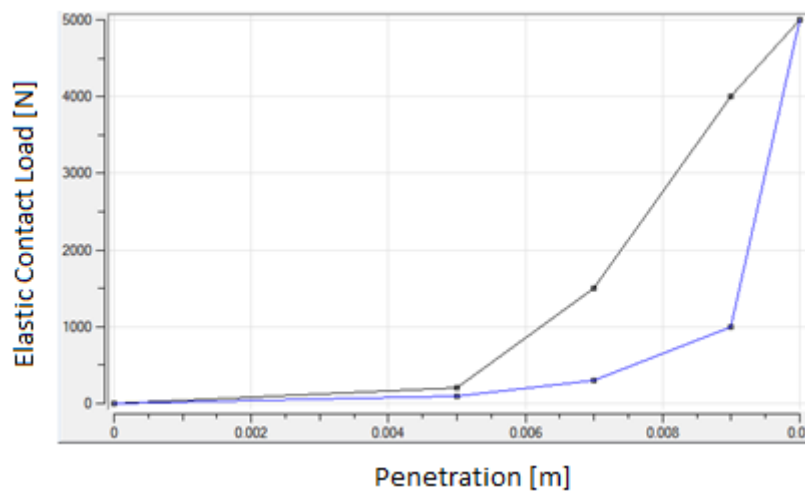
Elementy MB i FC są bryłami sztywnymi. *Multibody* są prymitywami takimi jak cylindry, elipsoidy i płaszczyzny. Natomiast elementy *facet* pozwalają odwzorować skomplikowane bryły np. modele stworzone przy pomocy oprogramowania CAD. Modele manekinów w oprogramowaniu MADYMO dostępne są zarówno w wersji z elementami MB oraz FC (Rys.6).



Rys.6 Model z manekinem typu FC (z lewej) oraz z manekinem MB (z prawej).

Zastosowanie brył typu *multibody* tam gdzie to możliwe pozwala znacząco skrócić czas obliczeń potrzebnych do wykonania symulacji. Przykładowo pojedyncza symulacja zderzenia czołowego przy przyspieszeniu 30G wykonana na biurowej klasie stacji roboczej trwa ok. 6 min. Jest to szczególnie przydatne w przypadku gdy analizie jest poddane wiele wariantów symulacji.

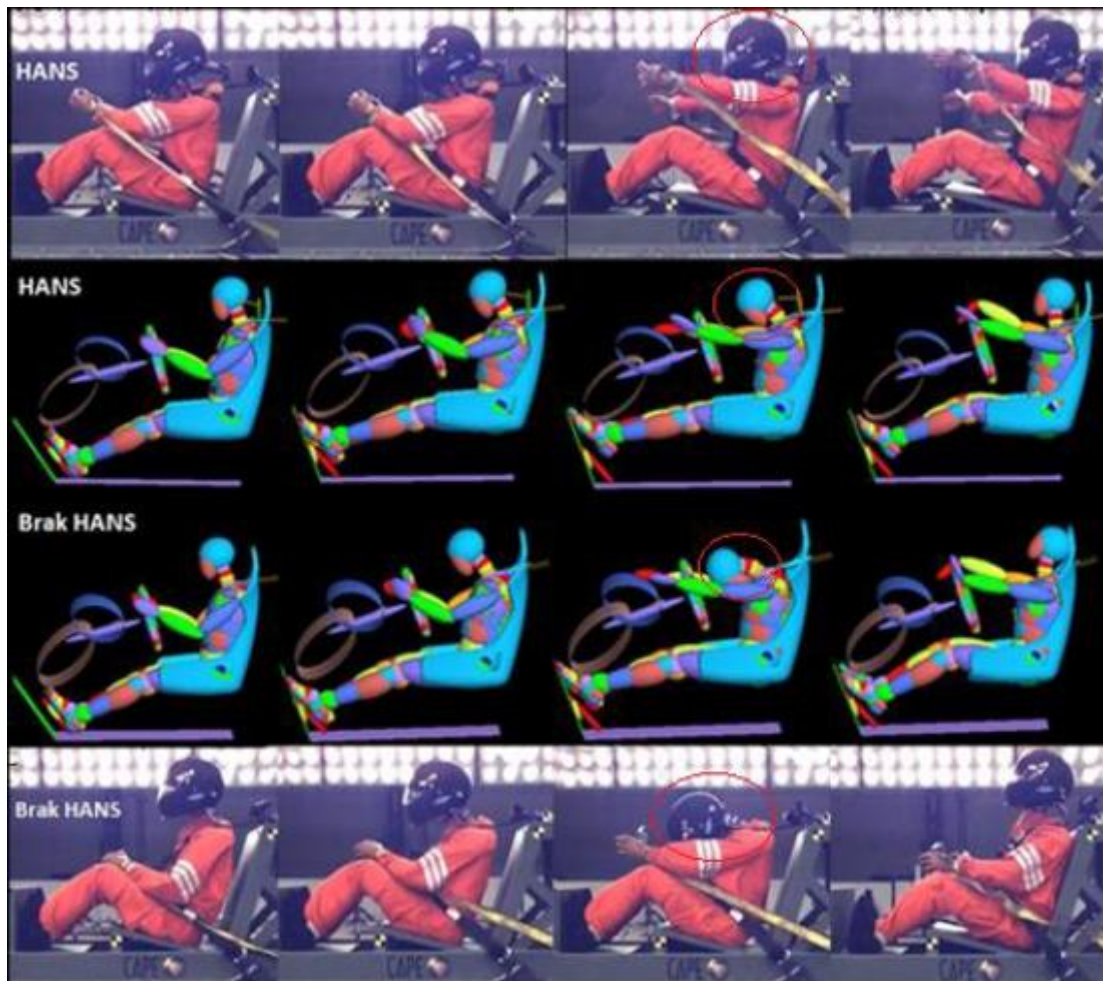
W następnym etapie należy wprowadzić modele materiałowe do elementów typu FE lub funkcji charakterystyki kontaktów pomiędzy bryłami typu MB. Charakterystyka kontaktu jest funkcją zagłębienia danego elementu od siły jaka oddziałuje na element MB (rys.7).



Rys.7 Przykładowa charakterystyka kontaktu pomiędzy manekinem a siedziskiem ( na czarno funkcja obciążenia, na niebiesko odciążenia).

#### 4. Weryfikacja modelu

Model systemu HANS, który jest przykładem metodyki modelowania w tej pracy [5] został zweryfikowany z filmem z testu zderzeniowego przy przyspieszeniu 45G przeprowadzonym przez *The Center for Advanced Product Evaluation (CAPE)*. Modele można również weryfikować na podstawie wyników z czujników umieszczonych w ciele manekina, pozwala to na dokładniejszą korelację wyników z modelu jednak wymaga przeprowadzenia testu zderzeniowego.



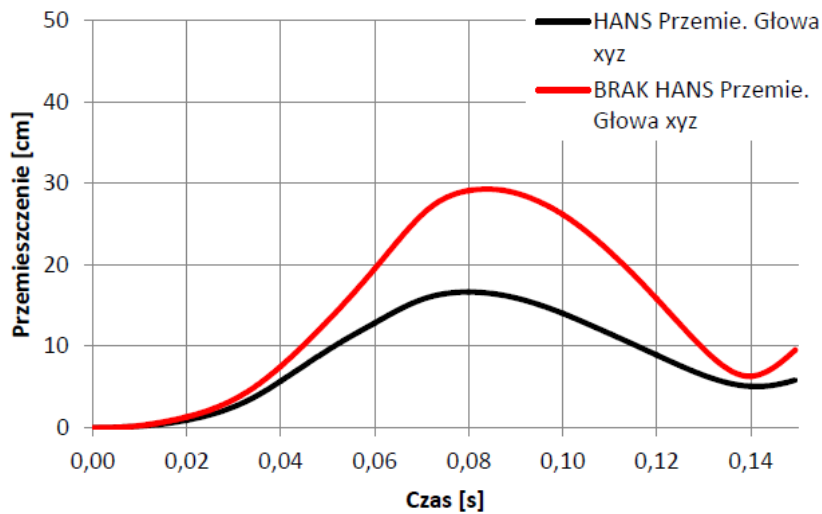
*Rys.8 Porównanie kinematyki modelu z testem zderzeniowym*

## 5. Wyniki i wnioski

Oprogramowanie MADYMO pozwala na wyznaczenie wszystkich kryteriów urazowości oraz przyspieszeń i przemieszczeń głównych elementów manekina (rys.9). Wyniki pozwoliły ocenić skuteczność stosowanego systemu, cytując autora [5]:

„Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, iż system HANS ogranicza urazowość głowy oraz odcinka szyjnego kręgosłupa podczas wypadku. Wpływa on na zmniejszenie takich parametrów jak przemieszczenie głowy, ugięcie w odcinku szyjnym kręgosłupa, ugięcie klatki piersiowej, kryteria urazowości głowy oraz szyi.”

Metodyka modelowania przedstawiona w tej pracy pozwala na analizę dowolnego systemu biernego poprawiającego bezpieczeństwo bez kosztownych testów rzeczywistych.



Rys.9 Przykładowe wyniki – przemieszczenie Głowy podczas wypadku.

Tabela.1 Zestawienie wyników z symulacji

mierzony parametr/kryterium urazowości	system HANS	brak systemu HANS
Head Ijnury Criterion 36	438	1103
Head Ijnury Criterion 15	248	1103
Maksymalne przyśpieszenie głowy	53 g	80 g
Maksymalne przemieszczenie głowy	16 cm	29 cm
Maksymalna siła w odcinku szyjnym	1200 N	3300 N

### Literatura

- [1] „Systemy bezpieczeństwa biernego - budowa i zasada działania”, Volkswagen AG 2007
- [2] Volvo Car Corporation, „V40 Instrukcja Obsługi”, Szwecja 2012
- [3] Katalog Sparco, URL:<http://www.sparco.it/en/catalogue>
- [4] Schroth Safety Systems, URL:<http://www.schroth.com/>
- [5] Burkacki M., Gzik M., Jozsko K., „Biomechanical analysis of car accident with application of hans device supporting the head and cervical spine of the driver.” APB 2013
- [6] Gzik m., Świtoński e., Tejszerska d., Wolanski w., Potkova p., Influence of the driver model complication on results of road accidents simulations, modelowanie inżynierskie 34,s.29-36, gliwice 2007
- [7] Hubbard, R., P. Begeman, and J. Downing, “Biomechanical Evaluation and Driver Experience with the Head and Neck Support”, Motor Sports Engineering Conf., Soc. of Auto. Engin.;
- [8] Gramling, H., P. Hodgman, and R. Hubbard, “Development of the HANS Head and Neck Support for Formula One”, Motor Sports Engineering Conf., Soc. of Auto. Engin.;



**ZWIĘKSZENIE SPRAWNOŚCI TERMICZNEJ KOTŁA PRACUJĄCEGO  
W SUPER-NADKRYTYCZNYM BŁOKU ENERGETYCZNYM TYPU OXY  
POPURZEC WYKORZYSTANIE AZOTU DO SUSZENIA PALIWA**

Autorzy: Aleksandra Dryjańska

Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Janusz Kotowicz  
dr inż. Katarzyna Janusz - Szymańska

Zakład Miernictwa i Automatyki Procesów Energetycznych  
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki  
Politechnika Śląska

e-mail: [aleksandra.dryjanska@polsl.pl](mailto:aleksandra.dryjanska@polsl.pl)

**Słowa Kluczowe:** sprawność wytwarzania energii elektrycznej, węglowy blok energetyczny typu oxy, spalanie tlenowe, suszarka węgla, podsuszanie paliwa

**Streszczenie:** Artykuł dotyczy zagadnienia możliwości zwiększenia sprawności netto wytwarzania energii elektrycznej w węglowym bloku energetycznym, pracującym w technologii spalania tlenowego. Analizowany blok o mocy brutto posiada parametry pary świeżej 31 MPa i 650 °C oraz pary wtórnej 6 MPa i 670 °C. W pracy opisano podstawową budowę badanego bloku energetycznego oraz metodologię wyznaczania jego sprawności. Pokazano szczegółowy opis modelu kotła fluidalnego, w którym wykorzystano mokłą recyrkulację spalin. Omówiono ideę wykorzystania azotu, będącego ubocznym produktem procesu separacji tlenu z powietrza, do podsuszania paliwa spalanego w elektrowni - węgla brunatnego. Przedstawiono również wyniki analizy wpływu odpowiednich wielkości związanych z modułem suszarki węgla na sprawność termiczną kotła fluidalnego.

**INCREASING THE THERMAL EFFICIENCY OF THE BOILER OPERATING IN THE  
OXY-TYPE ULTRA-SUPERCritical POWER PLANT BY THE USE OF NITROGEN  
FOR THE FUEL DRYING**

**keywords:** efficiency of electricity generation, coal-fired oxy-type power plant, oxy-combustion, fuel dryer



## 1. WPROWADZENIE

Zero- czy prawie zero-emisyjne technologie energetyczne zawierają w sobie trzy grupy metod przyczyniających się do redukcji emisji CO<sub>2</sub>. Pierwszą z nich stanowią metody wychwytu dwutlenku węgla z gazu syntezowego, powstałego podczas dekarbonizacji paliwa w procesie zgazowania (ang. *pre-combustion*). Druga grupa to metody separacji CO<sub>2</sub> ze spalin powstałych w wyniku klasycznego spalania paliw kopalnych (ang. *post-combustion*). Ostatnia grupa metod polega na spalaniu paliw w atmosferze o zwiększonej ilości tlenu (ang. *oxy-combustion*) [1, 2].

Technologia spalania tlenowego dedykowana blokom energetycznym jest zagadnieniem od kilku dekad mocno wpisującym się w obszar zainteresowań badań naukowych. Oxy-spalanie należy do grupy technologii, sprzyjających zmniejszeniu emisji dwutlenku węgla, co stanowi jedno z postanowień europejskich Porozumienia w Kioto (tzw. pakiet klimatyczno-energetyczny). Obecnie nowo budowane bloki energetyczne, czy też inwestycje znajdujące się na etapie projektowania, jak również aktualnie pracujące elektrownie - poddawane modernizacjom, muszą być przygotowywane do ewentualnego podłączenia instalacji wychwytywania dwutlenku węgla (tzw. "*capture-ready*"). Spalanie węgla w atmosferze o zwiększonej zawartości tlenu powoduje, że powstałe w tym procesie spaliny składają się w głównej mierze z CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Dzięki temu, po osuszeniu spalin, znacznie łatwiejsze staje się odseparowanie dwutlenku węgla, a co za tym idzie zmniejszenie jego emisji do otoczenia.

Do komory paleniskowej kotła doprowadza się utleniacz, którego zawartość tlenu wynosi ok. 30%. Wartość ta daje sprawdzone najlepsze wyniki w sprawności termicznej kotła w porównaniu z zawartością przykładowo: 21%, 25% czy 30% [3]. W układzie kotła tlenowego zazwyczaj stosowana jest recyrkulacja części spalin (ok. 60-80%). Jest to konieczne ze względu na kontrolę temperatury płomienia. Spalanie takie pozwala na wyeliminowanie tzw. balastu azotowego, odpowiedzialnego za przejmowanie ciepła spalania np. w przypadku typowego spalania węgla w powietrzu. Dzięki zastosowaniu recyrkulacji spalin, uzyskuje się większy strumień spalin, w którym znaczącą część stanowi CO<sub>2</sub> oraz para wodna. Po odseparowaniu tej wilgoci, znacznie prostsze staje się oddzielenie CO<sub>2</sub> od pozostałych składników spalin, czego można dokonać poprzez upłynnienie i sprężenie odseparowanego gazu w instalacji CCS [1, 2]. Jedną z najważniejszych zalet technologii spalania tlenowego jest możliwość stosowania paliw o niskiej kaloryczności - z dużą zawartością wilgoci oraz popiołu.

O ile w przypadku układów *post-combustion* instalacje CCS opierają się zazwyczaj na chemicznych procesach separacji dwutlenku węgla, o tyle w systemach typu oxy, układy wychwytu CO<sub>2</sub> stanowią fizyczne procesy odbywające się w sprężarkach i separatorach fazowych.

Utleniacz doprowadzany do komory spalania kotła jest w rzeczywistości mieszaniną recyrkulowanych spalin oraz tlenu o wysokiej czystości, uzyskiwanego w instalacji produkcji tlenu z powietrza. Tlen może być separowany z powietrza za pomocą wszystkich dostępnych dzisiaj metod rozdziału mieszanin gazowych, m.in.: absorpcji chemicznej, membran wysokotemperaturowych czy procesów kriogenicznych. Obecnie spośród tych metod, jedynie rozwiązania kriogeniczne są w stanie zapewnić zaspokojenie zapotrzebowania na tlen przez elektrownię, które mieścić się może w granicach od kilku do kilkudziesięciu ton tlenu na dobę. Przykładowo elektrownia tlenowa o mocy brutto 800 MW wymaga tlenu o czystości 99,5% w ilości 20 000 Mg w ciągu doby [4]. Natomiast wydajność układu CCS w takiej elektrowni osiąga poziom ok. 4 000 Mg CO<sub>2</sub> na dobę.

Podczas produkcji tlenu w jednostkach separacji powietrza, powstaje również strumień całkowicie czystego azotu, który traktowany jest jako odpadowy. Tymczasem po podgrzaniu do odpowiedniej temperatury, może on zostać wykorzystany w układzie kotła do podsuszania paliwa, co wpłynie na poprawę jego kaloryczności, a co za tym idzie na zwiększenie sprawności termicznej kotła.

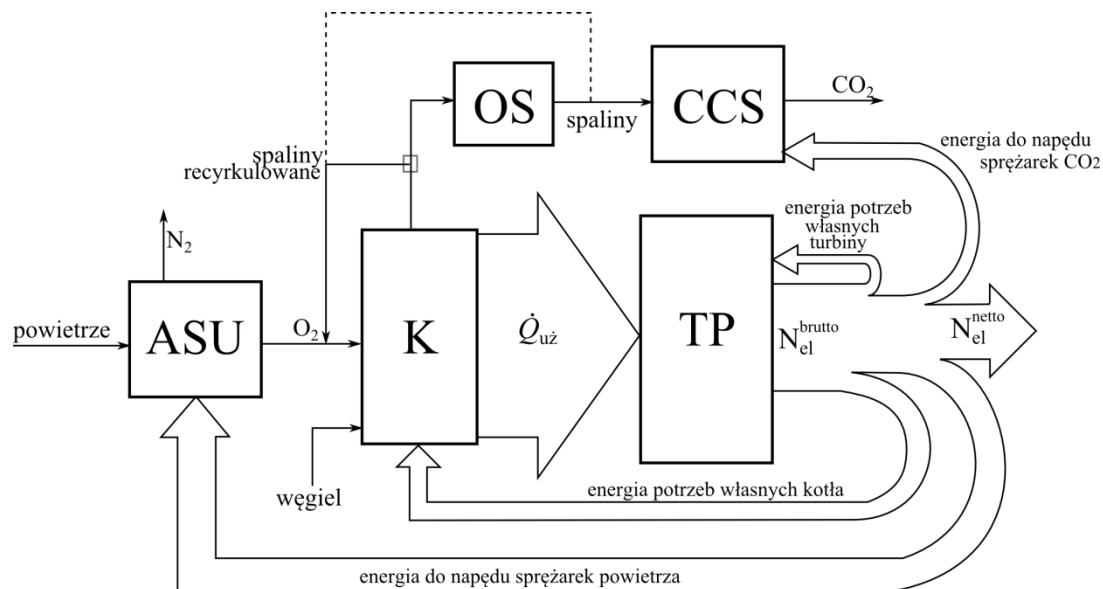
Proces produkcji tlenu z powietrza jest dość energochłonny (ok. 0.25 kWh/kg O<sub>2</sub> [5]); przykładowo energochłonność instalacji kriogenicznej separacji tlenu z powietrza współpracującej z elektrownią węglową 600 MW brutto (z kotłem pyłowym na węgiel kamienny o wartości opałowej 22.8 MJ/kg) wynosi

0.247 kWh/Mg O<sub>2</sub>, co wpływa na zmniejszenie sprawności netto generacji energii elektrycznej o 10.84 pkt% w porównaniu z klasyczną elektrownią ze spalaniem powietrznym [6]. Dlaczego więc nie wykorzystać potencjału odpadowego składnika z tlenowni, jakim jest strumień czystego azotu, do poprawy wskaźników energetycznych w samym układzie elektrowni.

Celem niniejszego opracowania jest przedstawienie możliwości wykorzystania azotu, będącego odpadowym produktem z instalacji separacji tlenu z powietrza, do suszenia węgla doprowadzanego do kotła fluidalnego, a także przedstawienie wpływu procesu podsuszania paliwa na charakterystyki zarówno samego kotła, jak i całego bloku energetycznego, pracującego w technologii oxy-spalania.

## 2. ZARYS BADANEGO UKŁADU

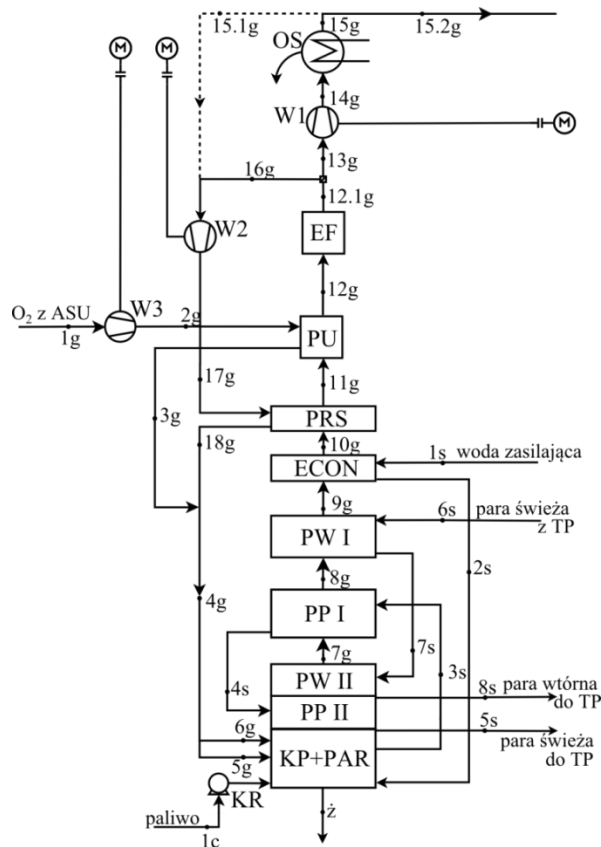
Analizowanym blokiem energetycznym jest super-nadkrytyczna elektrownia typu oxy o mocy elektrycznej brutto 600 MW, o parametrach pary świeżej 31 MPa i 650 °C oraz pary wtórnej 6 MPa i 670 °C, wyposażona w cyrkulacyjny kocioł fluidalny CFB oraz tlenownię kriogeniczną ASU. Modele poszczególnych instalacji technologicznych znajdujących się w strukturze elektrowni zostały stworzone w programach GateCycle [7] (wyspa kotłowa oraz układ turbiny parowej) i Aspen Plus [8] (instalacja tlenowni kriogenicznej i układ separacji CO<sub>2</sub> ze spalin). Ogólny schemat bloku przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1. Blokowy układ bloku energetycznego typu oxy

Powietrze (21% O<sub>2</sub> i 79% N<sub>2</sub>) doprowadzane jest do instalacji tlenowni kriogenicznej, gdzie rozdzielane jest na tlen i azot w podwójnej kolumnie Lindego, gdzie w procesie separacji fazowej uzyskuje się tlen o wysokiej czystości (99,5%). Strumień uzyskanego tlenu mieszany jest ze strumieniem spalin zawracanych do komory paleniskowej, tworząc strumień utleniacza. Kocioł fluidalny zasilany jest węglem brunatnym o wartości opałowej 9960 kJ/kg, o zawartości wilgoci 42,5%. Przy założeniu parametrów pary świeżej i wtórnej na wyjściu z kotła (odpowiednio: 31,1 MPa i 654,9 °C oraz 6 MPa i 672,4 °C) oraz przy zadanej temperaturze wody zasilającej 310 °C, jak również z uwzględnieniem wszystkich pozostałych założeń dla obiegu parowego (patrz Załącznik 1), wyznaczyć można strumienie pary pierwotnej i wtórnej: 412,76 kg/s i 348,58 kg/s. Sprawność termiczna układu turbiny parowej wynosi 51,96%.

Jak pokazano na Rys. 1. blok może być rozpatrywany dla dwóch układów recykulacji spalin w kotle: suchej (linia przerywana) oraz wilgotnej (linia ciągła). Szczegółowy schemat tych rozwiązań przedstawiono na Rys. 2.



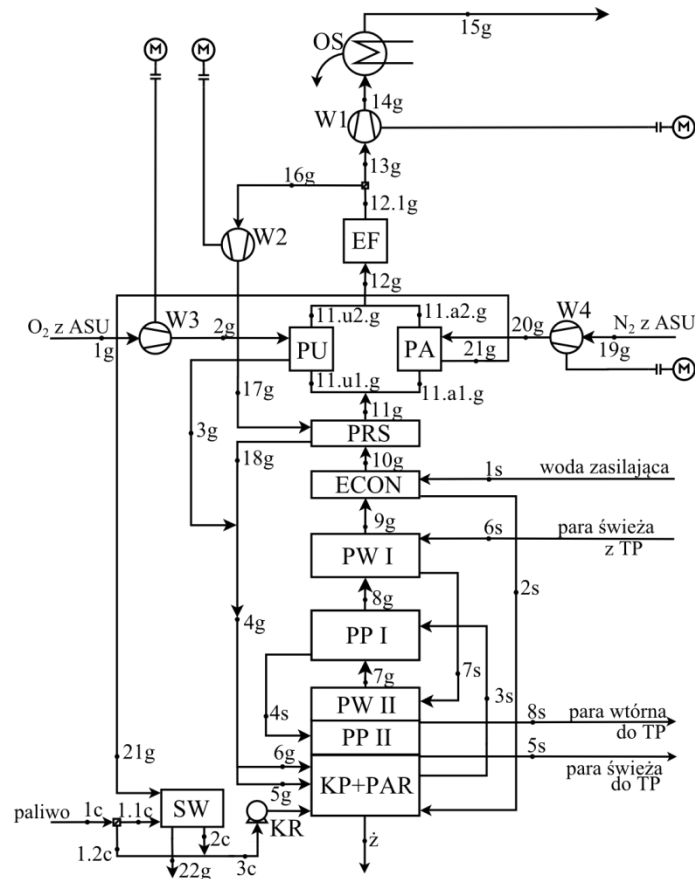
**Rys. 2.** Szczegółowy schemat konfiguracji kotła fluidalnego z dwoma sposobami recyrkulacji spalin

W przypadku zastosowania recyrkulacji spalin wilgotnych osiągnięta jest sprawność termiczna kotła wyższa, niż w przypadku układu z recyrkulacją suchą [9], odpowiednio: 92,09% i 90,50%. Ze względu na bardziej korzystną wartość sprawności kotła przy recyrkulacji mokrej spalin, taki układ został przyjęty do dalszych analiz.

Z powodu dużej zawartości wilgoci w węglu podawanym do komory paleniskowej, konieczne staje się dostarczenie paliwa w większej ilości. Ponadto w kotłach z recyrkulacją spalin wilgotnych pojawia się zagrożenie wykroplenia się wody ze spalin. Dla kotłów zasilanych węglem brunatnym, jednym ze sposobów poprawy ich sprawności termicznej jest osuszenie paliwa przed wprowadzeniem go do komory spalania. W rozwiązaniach obecnie dostępnych, zazwyczaj w tym celu stosowane jest gorące powietrze lub spaliny wylotowe z kotła [10, 11]. W układach elektrowni tlenowych można do tego wykorzystać azot, po uprzednim podgrzaniu do temperatury odpowiedniej dla odparowania określonej - maksymalnej ilości wilgoci z węgla.

Rys. 3. przedstawia układ kotła fluidalnego z Rys. 2., którego strukturę poszerzono o podgrzewacz azotu, a także suszarkę węgla, w której azot ten stanowi medium suszące paliwo.





**Rys. 3.** Szczegółowy schemat konfiguracji kotła fluidalnego zintegrowanego z suszarką paliwa (z recyrkulacją spalin wilgotnych)

Podgrzewacz tlenu i azotu uzyskiwanych z ASU, w układzie kotła zlokalizowane są równolegle względem siebie, a strumień spalin ogrzewających oba te czynniki jest rozdzielany w proporcji ok. 0,27. Głównymi założeniami dotyczącymi suszarki węgla są: spadek temperatury azotu przepływającego przez suszarkę 60 K, minimalna różnica temperatur między azotem a węglem na wyjściu z suszarki 20 K, zawartość wilgoci w węglu za suszarką 30% oraz spiętrzenie temperatur czynników w wymienniku PA 30 K. Model obliczeniowy suszarki paliwa, stworzono wyłącznie w oparciu o bilanse masy i energii bez wglębiania się w kinetykę samego procesu suszenia, przy wykorzystaniu kodów własnych ustanowionych w Zakładzie MiAPE Instytutu MiUE Politechniki Śląskiej, w programie Excel.

### 3. ALGORYTM OBLICZEŃ MODELU KOTŁA FLUIDALNEGO Z SUSZARKĄ PALIWA

Na podstawie odpowiednich oznaczeń z Rys. 3., strumień ciepła przekazywanego z kotła do układu turbiny można określić za pomocą zależności:

$$\dot{Q}_{uż} = \dot{m}_{5s} \cdot (h_{5s} - h_{1s}) + \dot{m}_{8s} \cdot (h_{8s} - h_{6s}) \quad (1)$$

gdzie:  $\dot{m}_{5s}$ ,  $\dot{m}_{8s}$  - strumień masy czynnika pierwotnego i wtórnego, kg/s;  $h_{5s}$ ,  $h_{8s}$  - entalpia pary świeżej oraz wtórnej na wyjściu z kotła, kJ/kg;  $h_{1s}$ ,  $h_{6s}$  - entalpia wody zasilającej oraz czynnika wtórnego na wejściu do kotła, kJ/kg.

Przy wyznaczaniu sprawności termicznej kotła metodą bezpośrednią, wielkość tego strumienia ciepła należy odnieść do energii chemicznej niesionej wraz z paliwem na wejściu do układu  $\dot{m}_{1c} \cdot W_d$ , jako:

$$\eta_{t,k}^{bezp} = \frac{\dot{m}_{5s} \cdot (h_{5s} - h_{1s}) + \dot{m}_{8s} \cdot (h_{8s} - h_{6s})}{\dot{m}_{1c} \cdot W_d} \quad (2)$$

Suszarka węgla została przyjęta jako bezprzeponowy wymiennik ciepła, przez który współprądowo do paliwa przepływa azot - medium suszące, ogrzewając go do temperatury nasycenia wilgoci w nim zawartej. A w dalszej kolejności następuje odparowanie tej wilgoci, która ostatecznie wzbogaca strumień azotu na wyjściu z urządzenia. Na podstawie bilansu energii samej suszarki (patrz Rys. 3.), określa się ciepło parowania:

$$\dot{Q}_{odp} = \dot{Q}_{21g} - \dot{Q}_{22g} + \dot{I}_{1.1c} - \dot{I}_{2c} \quad (3)$$

gdzie:  $\dot{Q}_{21g}$ ,  $\dot{Q}_{22g}$  - strumień ciepła medium suszącego na wlocie i wylocie z suszarki węgla, MW;  $\dot{I}_{1.1c}$ ,  $\dot{I}_{2c}$  - strumień entalpii fizycznej węgla wilgotnego na wlocie do SW oraz węgla osuszonego na wylocie z suszarki, MW.

Wzór (3) można rozpisać jako:

$$\dot{Q}_{odp} = \dot{m}_{21g} \cdot h_{21g} \Big|_{T_o}^{T_{21g}} - \dot{m}_{22g} \cdot h_{22g} \Big|_{T_o}^{T_{22g}} + \dot{m}_{1.1c} \cdot c_{1.1c} \cdot (T_{1.1c} - T_o) - \dot{m}_{2c} \cdot c_{2c} \cdot (T_{2c} - T_o) \quad (4)$$

gdzie:  $\dot{m}_{21g}$ ,  $\dot{m}_{22g}$  - strumień masowy medium suszącego węgiel na wlocie i wylocie z suszarki paliwa, kg/s:

$$\dot{m}_{22g} = \dot{m}_{21g} + \dot{m}_{H_2O,odp} \quad (5)$$

$\dot{m}_{H_2O,odp}$  - strumień wilgoci odseparowanej z węgla, kg/s;  $\dot{m}_{1.1c}$ ,  $\dot{m}_{2c}$  - strumień masowy węgla doprowadzanego do suszarki paliwa i wyprowadzanego z niej, kg/s:

$$\dot{m}_{1.1c} = \dot{m}_{2c} + \dot{m}_{H_2O,odp} \quad (6)$$

$h_{21g} \Big|_{T_o}^{T_{21g}}$ ,  $h_{22g} \Big|_{T_o}^{T_{22g}}$  - entalpia medium suszącego na wlocie do suszarki (przy temperaturze podgrzania azotu w PA  $T_{21g}$ ) oraz na wylocie z suszarki (medium suszące wzbogacone o wilgoć odseparowaną z węgla), kJ/kg;  $c_{1.1c}$ ,  $c_{2c}$  - ciepło właściwe węgla wilgotnego doprowadzanego do SW i osuszonego na wylocie z suszarki, kJ/(kg·K);  $T_{22g}$  - temperatura medium suszącego za suszarką paliwa, K:

$$T_{22g} = T_{21g} + \Delta T_1 \quad (7)$$

$T_{2c}$  - temperatura węgla osuszonego na wylocie z suszarki paliwa, K:

$$T_{2c} = T_{21g} - \Delta T_1 - \Delta T_2 \quad (8)$$

$T_o$  - temperatura odniesienia (288K).

Ciepło właściwe węgla wilgotnego i osuszonego w suszarce paliwa, wyznaczone jest jako suma udziałów masowych pomnożonych przez ciepło właściwe każdego ze składników paliwa:

$$c_{paliwa} = c \cdot c_c + s \cdot c_s + h \cdot c_h + n \cdot c_n + o \cdot c_o + \text{popiół} \cdot c_{pop} + w \cdot c_{H_2O} \quad (9)$$

gdzie:  $c$ ,  $s$ ,  $h$ ,  $n$ ,  $o$ , *popiół*, *wilgość* - udziały masowe składników paliwa;  $c_c$  - ciepło właściwe pierwiastka węgla, 0,71 kJ/(kg·K);  $c_s$  - ciepło właściwe pierwiastka siarki, 0,71 kJ/(kg·K);  $c_h$  - ciepło właściwe pierwiastka wodoru, 14,304 kJ/(kg·K);  $c_n$  - ciepło właściwe pierwiastka azotu, 1,04 kJ/(kg·K);  $c_o$  - ciepło właściwe pierwiastka tlenu, 0,92 kJ/(kg·K);  $c_{pop}$  - ciepło właściwe popiołu, 0,8 kJ/(kg·K);  $c_{H_2O}$  - ciepło właściwe wody, 4,19 kJ/(kg·K).

Ze względu na założenie określonej zawartości wilgoci w węglu za suszarka paliwa  $w_{2c}$ , konieczne jest wprowadzenie rozdziału strumienia surowego węgla (punkt 1c), dostarczanego do układu kotła:

$$\alpha_{węgla} = \frac{\dot{m}_{1.1c}}{\dot{m}_{1c}} \quad (10)$$

Stożek rozdziału węgla w obliczeniach jest wyznaczany iteracyjnie, na podstawie zależności:

$$(\alpha_{węgla})_{i+1} = 0,5 \cdot (\alpha_{węgla})_i + 0,5 \cdot (\alpha_{węgla})_i \cdot \frac{(w_{2c})_{zal}}{(w_{2c})_i} \quad (11)$$

gdzie:  $(w_{2c})_{zal}$  - założona zawartość wilgoci w węglu za suszarką, %;  $(w_{2c})_i$  - zawartość wilgoci z węgla za SW w kolejnej pętli iteracyjnej, %.

Wielkość strumienia węgla opuszczającego suszarkę określana jest na podstawie bilansu masy węgla i wilgoci z niego usuniętej. Przy wykorzystaniu zależności (3.25), równanie określające strumień węgla osuszonego można zapisać następująco:

$$\dot{m}_{2c} = \alpha_{węgla} \cdot (\dot{m}_{3c} + \dot{m}_{H_2O,odp}) - \dot{m}_{H_2O,odp} \quad (12)$$

gdzie:  $\dot{m}_{3c}$  - strumień węgla doprowadzanego do KP kotła, kg/s;  $\dot{m}_{H_2O,odp}$  - strumień wody usuniętej z węgla, kg/s.

Strumień medium suszącego (azotu z ASU), doprowadzanego do układu kotła, może być uziemienny w zakresie wartości od 0 (co odpowiada układowi kotła jak na Rys. 2.) do maksymalnej ilości, wynikającej z samego procesu separacji tlenu z powietrza. Strumień azotu niewykorzystywanego w żaden sposób w układzie jest strumieniem odpadowym, kierowanym wówczas bezpośrednio do atmosfery w postaci gazowej, o parametrach zbliżonych do warunków otoczenia. Dyspozycyjny strumień azotu wyznaczany jest według równania:

$$(\dot{m}_{21g})_{gr} = \dot{m}_{1g} \cdot \frac{(g_{O_2})_{1g}}{R_{O_2} \cdot (g_{O_2})_{pow}} - \dot{m}_{1g} \quad (13)$$

gdzie:  $\dot{m}_{1g}$  - strumień tlenu o wysokiej czystości z ASU, kg/s;  $(g_{O_2})_{1g}$  - masowy udział pierwiastka tlenu w strumieniu z ASU, -;  $(g_{O_2})_{pow}$  - masowy udział pierwiastka tlenu w powietrzu rozdzielanym w tlenowni, -;  $R_{O_2}$  - stopień odzysku tlenu w ASU (zakładany jest 100% -owa separacja tlenu z powietrza).

Proces poduszania węgla brunatnego, którym zasilany jest opisywany kocioł fluidalny, wpływa korzystnie na podniesienie sprawności cieplnej kotła, poprzez wzrost wartości opałowej paliwa ( $W_d$ ), dzięki obniżeniu zawartości wilgoci ( $w$ ). Zależność tej zmiany opisać można równaniem:

$$(W_d)_{2c} = (W_d)_{1.1c} \cdot \left( \frac{1-w_{2c}}{1-w_{1.1c}} \right) + \left( \frac{w_{1.1c}-w_{2c}}{1-w_{1.1c}} \right) \cdot r \quad (14)$$

W opisywanym modelu suszarki, podczas iteracyjnego wyznaczania strumienia wody, jaka jest separowana z paliwa, wykorzystywana jest również zależność:

$$\dot{m}_{H_2O, odp} = \frac{\dot{Q}_{odp}}{r + c_p \cdot \Delta t + c_w \cdot \Delta t_{100}} \quad (15)$$

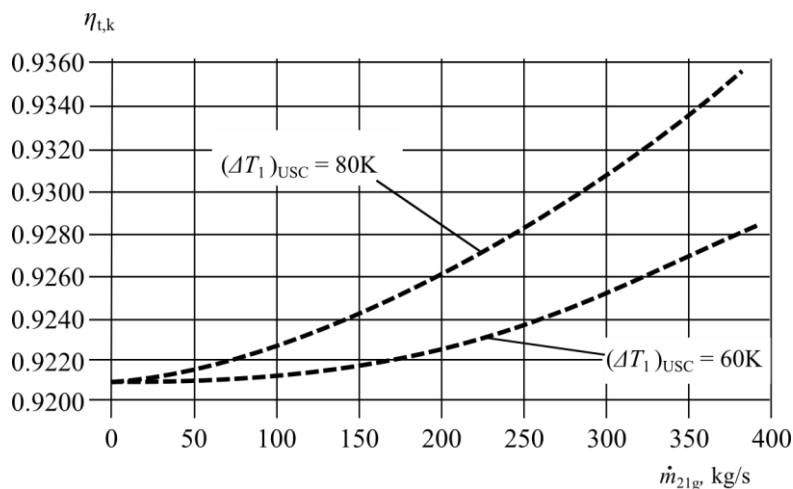
gdzie:  $r$  - entalpia parowania w temperaturze 100 °C, kJ/kg;  $c_p$ ,  $c_w$  - ciepło właściwe pary wodnej 1,88 kJ/(kg·K) i wody 4,19 kJ/(kg·K);  $\Delta t$  - nadwyżka temperatury ponad 100 °C, K;  $\Delta t_{100}$  - różnica temperatur między 100 °C a temperaturą odniesienia, K.

#### 4. WPŁYW PODSZUSZANIA PALIWA NA SPRAWNOŚĆ TERMICZNĄ KOTŁA

Po zintegrowaniu modelu kotła fluidalnego z modelem suszarki węgla, wyznaczono sprawność termiczną kotła na poziomie 92,84%, przy dyspozycyjnym strumieniu azotu z ASU wynoszącym 385,3 kg/s. Przyrost sprawności kotła o 0,75 punktu procentowego stanowi przyrost o ok. 0,8% sprawności kotła w układzie bez suszenia paliwa.

Po uzyskaniu wyniku sprawności kotła z suszarką paliwa, przystąpiono do analizy wpływu wielkości związanych z samą suszarką na tę sprawność. Badano zależność sprawności termicznej kotła od ilości medium suszącego węgiel, dla: dwóch wartości spadku temperatur azotu w SW (tj. 60K i 80K); dla trzech wartości minimalnej różnicy pomiędzy czynnikami wylotowymi z suszarki (tj. 20K, 40K i 60K) oraz dla trzech wartości spiętrzenia temperatur na "zimnym końcu" wymiennika PA (tj. 30K, 50K i 70K).

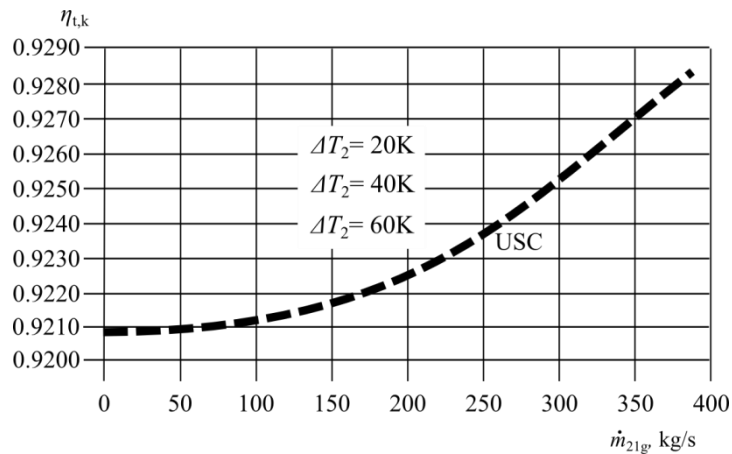
Wyniki uzyskane podczas tej analizy przedstawiono na kolejnych wykresach:



**Rys. 4.** Zależność sprawności termicznej kotła CFB typu oxy od strumienia azotu suszącego węgiel według jego różnych spadków temperatury w suszarce paliwa

Oczywiście, wyższa wartość spadku temperatury azotu podczas przepływu przez suszarkę paliwa wpływa na zwiększenie sprawności termicznej kotła, dzięki większemu strumieniowi ciepła, pozwalającemu na odparowanie większej ilości wilgoci z paliwa. Przy zwiększonym spadku temperatur azotu przepływającego przez suszarkę paliwa, należałoby brać pod uwagę rozszerzenie gabarytów urządzenia, a także należy pamiętać, że w niniejszej analizie nie uwzględniano kinetyki procesu suszenia węgla.

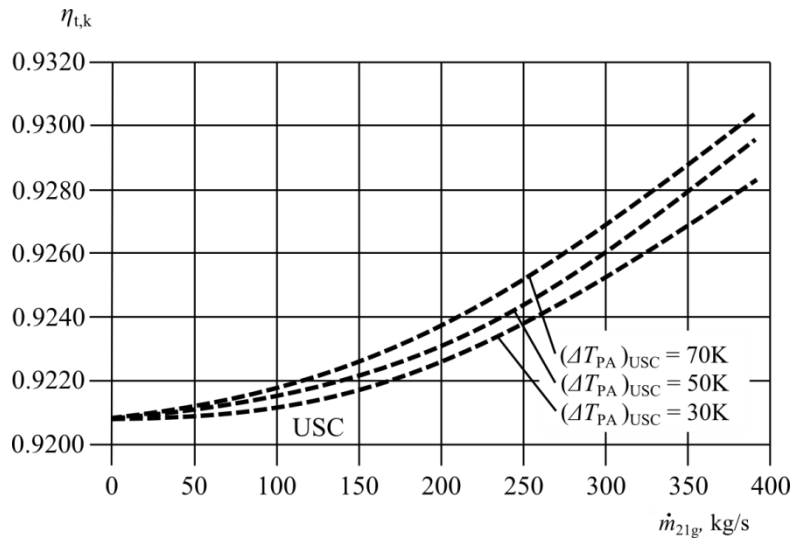
Rys. 5. obrazuje zmianę sprawności kotła przy uzmiennianym strumieniu medium suszącego, przy spadku temperatury azotu w suszarce paliwa równym 60K, dla różnych wartości minimalnej różnicy temperatury czynników wylotowych z suszarki paliwa, tj. pomiędzy węglem osuszonym i medium suszącym wzbogaconym w odseparowaną z węgla wilgoć.



**Rys. 5.** Zależność sprawności termicznej kotła CFB typu oxy od strumienia medium suszącego węgla według różnych wartości minimalnej różnicy temperatury czynników wylotowych z suszarki paliwa

Jak widać, założona wartość minimalnej różnicy temperatury pomiędzy czynnikami wylotowymi z suszarki paliwa nie wpływa na sprawność termiczną kotła. Dzieje się tak poprzez determinowane warunki spalania węgla w samej komorze spalania kotła. Tzn. na podstawie tej różnicy temperatur określana jest temperatura strumienia paliwa opuszczającego suszarkę SW. Nie ma ona jednak wpływu na to, jaka część wilgoci zawartej w paliwie zostanie z niego odseparowana w trakcie przepływu przez suszarkę. Po zmieszaniu strumienia z za SW ze strumieniem węgla surowego wynikającego z rozdziału przed suszarką, temperatura paliwa wprowadzanego do komory paleniskowej i tak jest niższa. W algorytmie obliczeniowym kotła zdeterminowany zostaje całkowity strumień węgla (punkt 1c na Rys. 3.), zasilający układ kotła w taki sposób, aby spełnione zostały założenia dotyczące warunków spalania w komorze paleniskowej.

Wpływ zmiany spiętrzenia temperatury pomiędzy spalinami na wlocie i azotem na wylocie z wymiennika PA, na sprawność cieplną kotła w odpowiednim zakresie wartości strumienia azotu, przepływającego przez suszarkę paliwa, przedstawiono na Rys. 6.



**Rys. 6.** Zależność sprawności termicznej kotła CFB typu oxy od strumienia medium suszącego węgiel według różnych wartości spiężeń temperatury czynników za podgrzewaczem azotu

Sprawność wymienników ciepła jest tym wyższa, im niższa jest wartość różnicy temperatury pomiędzy gorącym strumieniem na wlocie a zimnym strumieniem na wylocie z urządzenia. Jednak wymiana ciepła w gazowym wymienniku, takim jak rozpatrywany podgrzewacz azotu, może w prawidłowym stopniu zająć jedynie kosztem rozmiarów wymiennika. Oznacza to, że przy jak najniższej różnicy temperatur  $\Delta T_{PA}$ , powierzchnia wymiany ciepła w urządzeniu jest znacznie większa, niż dla wyższych wartości tego spiężenia temperatury.

## 5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zastosowanie w układzie kotła fluidalnego suszarki węgla wpływa na poprawę sprawności cieplnej kotła, jednak należy pamiętać, że w wykorzystywanym w niniejszym opracowaniu modelu suszarki paliwa nie uwzględniono kinetyki procesu, a z pewnością ma ona również wpływ na ostateczny rezultat suszenia węgla.

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że gdyby zwiększyć wartość spadku temperatury azotu przepływającego przez suszarkę z 60K do 80K, można by uzyskać wzrost sprawności termicznej kotła o ok. 0,23%, zaś zwiększając spiężenie temperatur w samym podgrzewaczu azotu z wartości 30K do 70K, sprawność ta wzrosłaby o ok. 0,77%. Biorąc pod uwagę oba te działania naraz, spodziewany wzrost sprawności termicznej kotła mógłby wynieść ok. 0,95% z wartości referencyjnej 92,84% do 93,79%.

Osiągnięcie tak wysokiej sprawności termicznej dla kotła fluidalnego pracującego w bloku energetycznym typu oxy, jak widać, jest możliwe, jednak należy uwzględnić wiele czynników związanych z tym wzrostem. Między innymi trzeba zastanowić się, czy koszty elementów układu kotła nie będą znajdować się na znacznie wyższym poziomie, niż dla układu podstawowego, zwłaszcza chodzi tutaj o wymiennik, w którym podgrzewany jest azot, kierowany następnie do suszarki paliwa. Ograniczeniem w tych działaniach może być również fakt, że mając do dyspozycji określoną (i tę samą) ilość azotu, jesteśmy w stanie podsuszyć mniejszą ilość paliwa przy założeniu niższego stopnia zawilgocenia węgla za suszarką, co wynika z zastosowanego w układzie rozdziału paliwa, trafiającego do układu.



## BIBLIOGRAFIA

- [1] Toftegaard M.B., Brix J., Jensen P.A.: Oxy-fuel combustion of solid fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010) 581-625
- [2] Krzywański J., Czakiert T., Muskala W., Sekret R., Nowak W.: Modeling of solid fuel combustion in oxygen-enriched atmosphere in circulating fluidized bed boiler. Part 2. Numerical simulations of heat transfer and gaseous pollutant emissions associated with coal combustion in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmospheres enriched with oxygen under circulating fluidized bed conditions. *Fuel Processing Technology* 91, pp. 364-368, 2010
- [4] Thimsen D., Wheeldon J, Dillon D.: Economic comparison of oxy-coal carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture and storage (CCS) with pre- and post-combustion CCS. Oxy-fuel combustion for power generation and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture. Edited by Ligang Zheng, Woodhead Publishing Series in Energy: No. 17 (2011) (ISBN 978-1-84569-671-9)
- [5] Pfaff I., Kather A.: Comparative Thermodynamic Analysis and Integration Issues of CCS Steam Power Plants Based on Oxy – Combustion with Cryogenic Or Membrane Based Air Separation. *Energy Procedia* 1 (2009) 495-502
- [6] Xiong J., Zhao H., Zheng C.: Thermoeconomic cost analysis of a 600 MW oxy-combustion pulverized-coal- fired power plant. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 9 (2012) 469-483
- [7] Aspen Plus. Aspen Technology, Inc., 200 Wheeler Road Burlington Massachusetts, 01803
- [8] GateCycle. GE Enter Software, LLC, 14910 Drew Avenue, Suite 180, Davis, California
- [9] Kotowicz J., Dryjańska A., Balicki A.: Influence of selected parameters for a CFB oxy boiler efficiency. *Rynek Energii*, 2012;99(2):120-125 (in Polish)
- [10] Kakaras E., Ahladas P., Syrmopoulos S.: Computer simulation studies for the integration of an external dryer into a Greek lignite-fired power plant. *Fuel*, 2002;81:583-93
- [11] Liu M., Yan JJ., Chong DT., Liu JP., Wang JS.: Thermodynamic analysis of pre-drying methods for pre-dried lignite-fired power plant. *Energy*, 49(2013)107-118

## OŚWIADCZENIE

Wyniki przedstawione w niniejszym opracowaniu zostały uzyskane w wyniku prac badawczych w ramach projektu "DoktoRIS - Program stypendialny dla innowacyjnego Śląska" współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



## WPLYW WYBRANYCH CIEKLYCH SUBSTANCJI CHEMICZNYCH NA DEGRADACJĘ ODPADU PVC

Ewa Błaszczyk <sup>a</sup>

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Krzysztof Gaska, dr inż. Monika Czop

<sup>a</sup> Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii i Środowiska, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów

Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

Politechnika Śląska

e-mail: Ewa.Blaszczyk@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** Tworzywo sztuczne, odpady, polichlorek winylu, substancje chemiczne.

### **Streszczenie:**

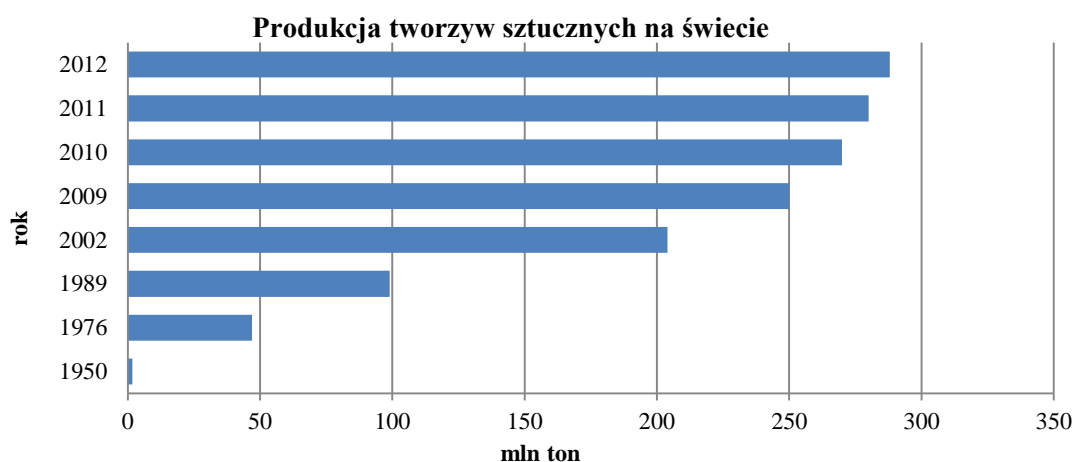
Tworzywa sztuczne są bardzo popularnym materiałem w dzisiejszych czasach. Z pewnością jest to spowodowane tym, iż koszty produkcji tworzyw sztucznych są niskie. Znajdują one zastosowanie w niemalże każdej dziedzinie życia. Kiedyś materiał ten był uważany, jako drugorzędny zamiennik surowców konstrukcyjnych tak z biegiem czasu stał się głównym i podstawowym materiałem.

Surowiec ten jest wykorzystywany na przykład w produkcji toreb jednorazowego użytku, butelek, pojemników na odpady jak również przy produkcji obudów do sprzętów AGD i RTV, znajduje on zastosowanie w branży budowlanej, elektrycznej i wielu innych. Materiał ten jest bardzo rozpowszechniony, a zapotrzebowanie na niego z roku na rok gwałtownie rośnie, co wiąże się z większą liczbą odpadów z tworzyw sztucznych. W artykule przedstawiono wpływ wybranych substancji chemicznych na odpad z foli PCV.

**keywords:** Plastic, waste, polyvinylchloride, chemicals.

## 1. Wstęp

Tworzywa sztuczne tworzą bardzo ważną a zarazem dużą grupą materiałów, które składają się z naturalnych, syntetycznych lub modyfikowanych polimerów. W dzisiejszym czasie znaczenie tworzyw sztucznych jest ogromne, mają one zastosowanie w przemyśle, medycynie, transporcie, jak również w gospodarce rolnej. Tworzywa sztuczne to wielocząstkowe materiały organiczne, przeważnie o skomplikowanej budowie chemicznej, którym w określonych warunkach, tzn. przy odpowiedniej temperaturze i ciśnieniu można nadać wymagany kształt. Tworzywa wielocząsteczkowe są od lat wykorzystywane przez człowieka. Wykorzystywanie tworzyw sztucznych stale rośnie, w wielu przypadkach zastępują one tzw. tradycyjne materiały takie jak metal, drewno, papier, ceramika czy szkło. W wielu rozwiązaniach sprawdzają się głównie tworzywa sztuczne.



Rys. 1.1. Światowa produkcja tworzyw sztucznych w poszczególnych latach [2]

Wszystkie tworzywa mają określone właściwości, zarówno fizyczne jak i chemiczne. Czynniki chemiczne mogą wpływać w różny, często szkodliwy sposób na właściwości tworzyw sztucznych. Działanie roztworów wodnych kwasów i zasad może powodować początkowo pęcznienie tworzyw, a następnie wywoływać zmiany chemiczne w samym tworzywie, prowadzące do ich całkowitego rozkładu. Zależnie od tego, który z procesów uzyska ilościową przewagę, pęcznienie czy rozkład, obserwuje się wzrost lub ubytek masy tworzywa. [1] Najbardziej niszczący wpływ na tworzywa sztuczne mają kwasy utleniające, w mniejszym stopniu działają substancje utleniające, najmniej jednak niszczący wpływ mają kwasy nieutleniające. Wytrzymałość chemiczna tworzyw sztucznych jest bardzo urozmaicona. Szczególnie wysoką odpornością chemiczną odznaczają się polimery krzemooorganiczne, polichloroetylen i politryfluorochloroetylen.[1]

## 2. Odpady z PVC

Poli(chlorek winylu) o wzorze sumarycznym  $[-CH_2-CHCl-]_n$  jest termoplastem, który jest produkowany w skali przemysłowej. W dzisiejszych czasach na świecie wytwarza się ok. 21 mln Mg PVC w skali roku. Głównie

z PVC produkowane są produkty twarde oraz miękkie.

Twarde PVC są odporne na chemikalia oraz oleje, jak również na warunki pogodowe czy korozję. Twardy PVC jest lekki i można z niego produkować, w zależności od potrzeb, wyroby przezroczyste, półprzezroczyste jak i nieprzezroczyste. [5] Twardy PVC jest odporny na działanie wody i substancji chemicznych. [6]

Miękki PVC jest giętki i również odporny na warunki pogodowe, nie przepuszcza on ani zapachu ani tlenu. Jest on odporny na rozdieranie oraz elastyczny. Zarówno twarde jak i miękkie PVC znalazł ogromne

zastosowanie w każdej dziedzinie naszego życia. Z twardego PVC produkuje się przede wszystkim rury na zimną wodę oraz rury kanalizacyjne, płyty, butelki, dachówki, folie, pojemniki. Natomiast z miękkiego PVC wytwarza się wykładziny podłogowe, spody obuwia, izolacje kablowe, folie opakowaniowe i ogrodnicze.[6]

Definitywnie każdy produkt, każdy przedmiot kończy swoją przydatność, czyli swój cykl życia i staje się odpadem. Pojawia się wtedy problem, który wiąże się z optymalnym a zarazem bezpiecznym zagospodarowaniem odpadów.

Znaczną część odpadów z PVC można poddać recyklingu. Recykling PVC polega na ponownym przetwarzaniu w mieszance z nowym polimerem, oczywiście po uprzednim oczyszczeniu i rozdrobnieniu. Najbardziej zaawansowany jest obecnie recykling zużytych rur i profili okiennych. Za pomocą specjalnych, automatycznych technik można rozdzielić elementy tworzywowe od drewnianych i metalowych. Następnie można oddzielić różne typy tworzyw od siebie, a możliwy do zrealizowania jest rozdział tego samego tworzywa według kolorów. [5]

Dzięki recyklingowi możliwe jest oszczędzanie pierwotnych tworzyw oraz ochrona środowiska przez oszczędzanie surowców. Jednakże nadal produkcja z „czystego” polimeru jest znacznie tańsza niż prowadzenie selektywnej zbiórki odpadowych produktów. Ich czyszczenie, sortowanie i powtórne wykorzystanie często jest ekonomicznie nieuzasadnione. Dlatego odpady z polichloru winylu często trafiają na składowiska, gdzie rozkładają się przez długie lata, a tym samym zajmują cenną powierzchnię składowania.

### 3. Metodyka badań

#### 3.1. Charakterystyka badanych odpadów

Do badań mających określić odporność odpadowego polichloru winylu na ciekłe substancje chemiczne wybrano folię ogrodową PVC.

Folie PVC należą do najbardziej powszechnych folii. Są one najczęściej stosowane w produkcji materiałów opakowaniowych czy reklamowych. Folia PVC jest odporna zarówno na zmiany fizyczne jak i chemiczne. Folia jest ekologiczna, samogasnąca i trudnopalna. Badane odpady zostały poddane rozdrobnieniu mechanicznemu do wymaganej frakcji.



Rys.3.1 Folia PVC [2]



Rys.3.2. Badany odpad folii PVC [2].

### 3.2. Część doświadczalna

Badanie polegało na całkowitym zanurzeniu odpadów PVC w postaci folii ogrodowej, w czasie długoterminowego magazynowania, z umiarkowanym dostępem promieniowania UV w ciekłych substancjach chemicznych.

Temperatura prowadzonych badań była równa temperaturze otoczenia (22°C). Całkowity czas eksperymentu wynosił 56 dni, a krok pomiarowy został ustalony na 7 dni. Próbkę granulatu zanurzona w substancjach chemicznych, zgodnie z obowiązującą normą, była wyjmowana z cieczy, osuszana i ważona z dokładnością do 0,1 mg.[11] Systematyczne prowadzenie procesu pozwoliło na określenie zmian masy, jakie następowały w wyniku oddziaływających substancji chemicznych w jednostce czasu.

### 3.3. Charakterystyka substancji chemicznych

W celu określenia wpływu substancji chemicznych na badany odpad do badania wybrano następujące substancje:

- kwas siarkowy(VI) (98%  $H_2SO_4$ ),
- kwas solny (37% HCl),
- wodorotlenek sodu (40% NaOH),
- ksylen ( $C_8H_{10}$ ),
- chloroform( $CHCl_3$ ).

Wszystkie substancje wybrane do badań były cz.d.a czyli substancjami czystymi do analizy. Miało to na celu wyeliminowanie dodatkowych zanieczyszczeń, które mogłyby mieć wpływ na eksperyment.

W tabeli 3.2. zamieszczono podstawowe właściwości fizykochemiczne substancji użytych do badań. Wybór substancji został podyktowany wytycznymi zawartymi w normie PN-EN ISO 175 [11].

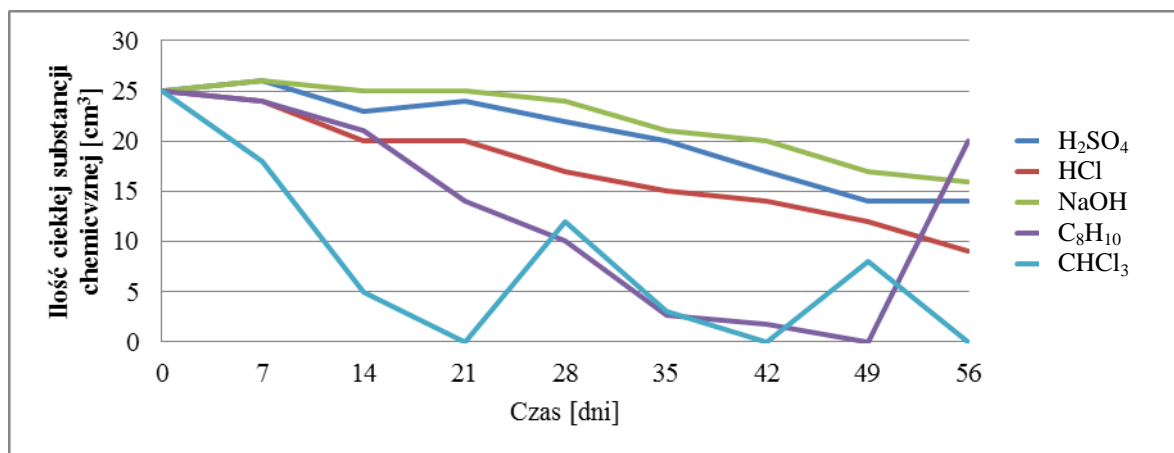
Tabela 3.2. Podstawowe właściwości fizykochemiczne ciekłych substancji chemicznych wybranych do badań. [7]

Podstawowe właściwości	Jednostka	Substancje chemiczne				
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	NaOH	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	CHCl <sub>3</sub>
Masa molowa	g/mol	98,08	36,46	40,00	106,17	119,38
Gęstość	g/cm <sup>3</sup>	1,85	1,19	2,13	0,860	1,48
Temperatura wrzenia	°C	325	50	1388	137-143	61
Temperatura topnienia	°C	10,3	-28	322	-30- -8	-63
Stężenie	%	98	37	40	100	100
Rozpuszczalność	-	Miesza się z wodą we wszystkich stosunkach.	Całkowita rozpuszczalność w wodzie.	Rozpuszcza się w wodzie, alkoholu i glicerynie.	Ksylen trudno rozpuszcza się w wodzie, dobrze w rozpuszczalnikach węglowodorowych.	Słaba rozpuszczalność w wodzie, miesza się m.in. z benzyną, benzenem, etanolem, eterem, olejami, olejkami eterycznymi i innymi rozpuszczalnikami organicznymi.

#### 4. Wyniki badań

##### 4.1. Zmienny odczynników chemicznych zastosowanych w badaniu

Na rysunku 4.1 przedstawiono zmiany w ilości substancji chemicznej jakie zachodziły w czasie trwania eksperymentu. Można zauważyć że objętość 40% wodorotlenku sodu oraz kwasu siarkowego (VI) od siódmego dnia badań powoli malała. Objętość kwasu chlorowodorowego maleje już od pierwszego tygodnia badań. Objętość ksyleny również maleje, aż do 49 dnia w którym ponownie dodano 25 cm<sup>3</sup> substancji. W największym stopniu maleje objętość chloroformu, całość wyparowała dwa razy, pierwszy raz w 21 dniu, kolejno w 42 dniu. W oba dni dodano ponownie 25 cm<sup>3</sup> substancji i zanurzono w niej odpady.

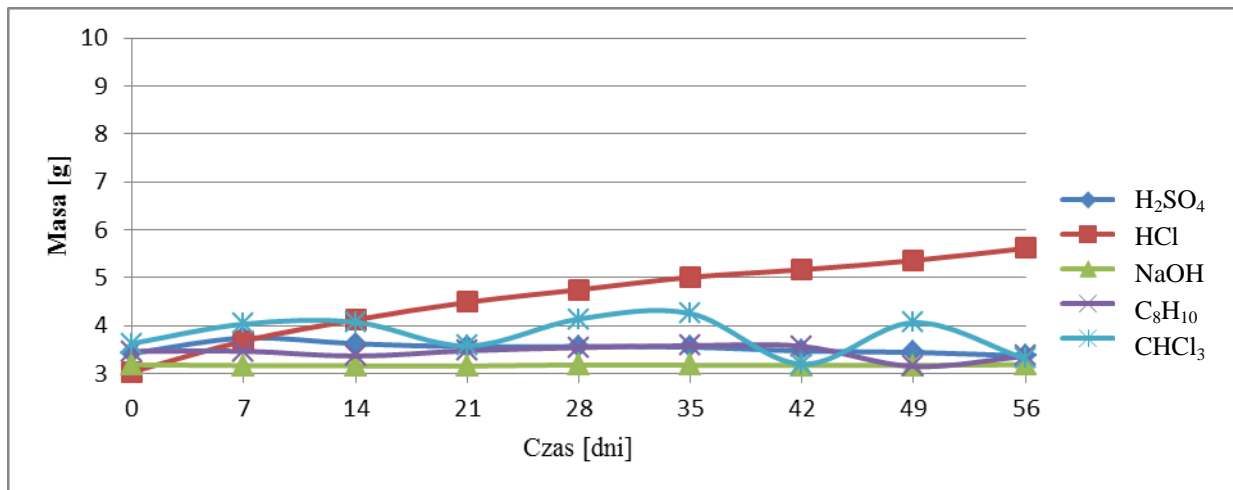


Rys. 4.1. Ilość ciekłej substancji chemicznej od czasu trwania eksperymentu.



Analizując wizualnie ciekłe substancje chemiczne zaobserwowano zmianę barwy niektórych odczynników. Zmianę barwy odnotowano dla kwasu siarkowego (VI) z przezroczystej w początkowym dniu nastąpiła zmiana na ciemno brązową. Natomiast barwa wodorotlenku sodu nie uległa zmianie. Zmianie uległa barwa kwasu chlorowodorowego, z przezroczystej na lekko żółto-zielony. 7 dnia badań ciecz zmieniła barwę na mocno żółtą. Barwa ksyleny i chloroformu zmieniła się z bez barwnej na lekko żółto-zieloną.

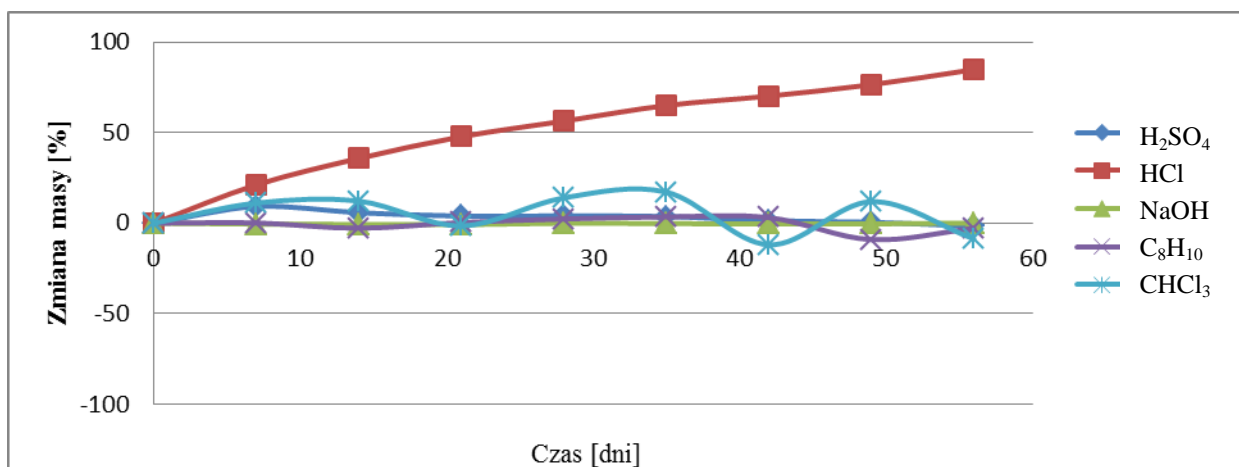
#### 4.2. Zmiana masy badanych odpadów po zanurzeniu



Rys. 4.2. Graficzna interpretacja zmiany masy badanych odpadów

Rysunek 4.2. przedstawia graficzną interpretację wyników badań. Na podstawie rysunku stwierdzono jednoznacznie iż masa odpadów z PVC pod wpływem kwasu chlorowodorowego wzrasta proporcjonalnie do czasu. Masa odpadów które były zanurzone w wodorotlenku sodu, kwasie siarkowym oraz w ksylenie utrzymuje się mniej więcej na stałym poziomie. Największe wahania masy zaobserwowano na odpadzie zanurzonym w chloroformie.

Na podstawie otrzymanych wyników obliczono zmianę masy, w stosunku do masy początkowej [%].



Rys. 4.3. Graficzna interpretacja zmiany masy w stosunku do masy początkowej [%].

Na rysunku 4.3 zaobserwowano zarówno przyrost jak i ubytek masy odpadów, w stosunku do masy początkowej w zależności od wybranej substancji chemicznej. Zmiana masy odpadów zanurzonych w kwasie chlorowodorowym wzrastała z tygodnia na tydzień. Największy

ubytek masy badanej próby odnotowano w 59 dniu eksperymentu, był on rzędu 85%. Zmiana masy odpadu PVC w postaci folii ogrodowej zanurzonej w chloroformie przedstawia największe wahania. Odpad zanurzony w 40% roztworze wodorotlenku sodu nie wykazał zmian masy, które mogły by świadczyć o oddziaływaniu użytej substancji chemicznej na wybrany odpad.

## 5. Wnioski

Dzięki badaniom określono odporność odpadowego polichloroku winylu na ciekłe substancje chemiczne. Zauważalne są przyrosty i ubytki masy, nieznaczny wpływ na odpad miał stężony kwas siarkowy jak również 40% wodorotlenku sodu natomiast proces pęcznienia odpadu najintensywniej przebiegał pod wpływem działania ksyleny i chloroformu, pod wpływem działania kwasu chlorowodorowego zaobserwowano liniowy wzrost masy odpadu. Zaobserwowano ubytek w ilości ciekłych substancji chemicznych. W największym stopniu maleje objętość chloroformu, całość wyparowała dwukrotnie, objętość ksyleny wyparowała tylko raz, jest to związane z dużą lotnością zastosowanych odczynników. Ilość kwasu siarkowego (VI), chlorowodoru oraz wodorotlenku sodu stopniowo malała jednak podczas 56 dni eksperymentu nie wyparowała całkowicie. Zaobserwowano również zmiany masy odpadu, masa odpadów z PVC pod wpływem kwasu chlorowodorowego wzrasta proporcjonalnie do czasu. Masa odpadów które były zanurzone w wodorotlenku sodu, kwasie siarkowym oraz w ksylenie utrzymuje się mniej więcej na stałym poziomie. Największe wahania masy zaobserwowano na odpadzie zanurzonym w chloroformie.

W celu określenia bardziej szczegółowego wpływu substancji na odpad należałoby wykonać analizę składu pierwiastkowego odpadu.

## Literatura

- [1] Sędziński K. „Materiałoznawstwo tworzywa sztuczne” Wydanie III rozszerzone, Wyd. Uczelniane akademii techniczno-rolniczej w Bydgoszczy, Bydgoszcz 1988.
- [2] Tworzywa sztuczne wokół nas, Platforma edukacyjna, Warszawa 2007.
- [3] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001r. o odpadach, Dz. U. z 2001r. Nr 62, poz. 628.
- [4] Plan gospodarki odpadami dla województwa śląskiego .
- [5] Oblój- Muzaj M., Siwierz- Motysiak B., Szablowska B., „Polichlorek winylu”, Wyd. Naukowo techniczne, Warszawa 1997.
- [6] Łosiewicz M., Matyszewski T., „Materiały i wyroby budowlane. XII Tworzywa sztuczne”, Politechnika Szczecińska Instytut Inżynierii Łądowej, Szczecin 1977.
- [7] Rozporządzenie MZ z dnia 03.07.2002 r., PN-ISO 11014-1 i Dyrektywa 91/155/EEC.
- [8] Hyla I., „Tworzywa sztuczne właściwości-przetwórstwo-zastosowanie”, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000.
- [9] Wdowin A., Wójcikiewicz Z., „Laboratorium z tworzyw sztucznych. Właściwości, przetwórstwo, zastosowanie, Skrypty uczelniane Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 1987.
- [10] Tworzywa sztuczne- Fakty 2013, Analiza produkcji, zapotrzebowania oraz odzysku tworzyw sztucznych w Europie, PlasticsEurope. [online] <http://www.plasticsseurope.pl/cust/documentrequest.aspx?DocID=59397>, (dostęp 20.10.2014).
- [11] PN-EN ISO 175:2002 Tworzywa sztuczne -- Metody oznaczania skutków zanurzenia w ciekłych chemikaliach.



## **MODYFIKACJA MAGNEZU ZA POMOCĄ METODY PEO**

Ewelina Urbańczyk, Agnieszka Krząkała

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Wojciech Simka

Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii

Wydział Chemiczny

Politechnika Śląska

ewelina.urbanczyk@polsl.pl

**Słowa kluczowe:** magnez, biomateriał, implant kostny, plazmowe utlenianie elektrolityczne, korozja

### **Streszczenie:**

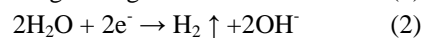
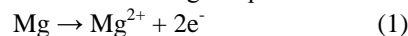
Magnez jest metalem, który w porównaniu do innych materiałów o potencjalnym zastosowaniu jako implanty kostne posiada szereg korzystnych właściwości. Duże zainteresowanie tym biomateriałem wynika z możliwości zastosowania go jako implantu biodegradowalnego. Jednakże poważnym problemem w przypadku magnezu jest jego duża skłonność do szybkiej korozji w środowisku tkankowym z wydzieleniem dużej ilości wodoru. W artykule przedstawiono wyniki badań nad zwiększeniem odporności korozyjnej magnezu poprzez zastosowanie procesu plazmowego utlenienia elektrolitycznego w roztworze zawierającym jony wapnia, fosforu i krzemu. Strukturę i skład chemiczny utworzonych powłok badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wyposażonego w system mikroanalizy rentgenowskiej. Wykonano również badania korozyjne w roztworze Ringera, na podstawie których stwierdzono, że wytworzenie powłok na magnezie w procesie PEO zwiększa jego odporność na korozję. Na podstawie badań przeprowadzonych z wykorzystaniem roztworu SBF (simulated body fluid) stwierdzono, że tak zmodyfikowany magnez może być stosowany jako biodegradowalny implant kostny.

## **MODIFICATION OF MAGNESIUM BY THE PEO METHOD**

**Keywords:** magnesium, biomaterial, bone implant, plasma electrolytic oxidation, corrosion,

## Wstęp

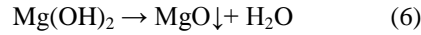
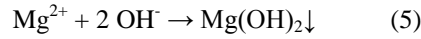
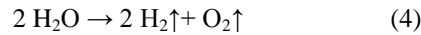
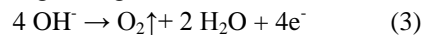
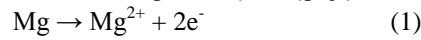
Magnez jest bardzo lekkim metalem, który posiada wiele korzystnych właściwości w porównaniu do innych metali stosowanych do produkcji biomateriałów [1]. Z tego powodu jest on potencjalnie najbardziej odpowiednim materiałem do zastosowań ortopedycznych [2]. Zarówno magnez jak i jego stopy charakteryzują się niską gęstością, która wynosi odpowiednio  $1,74 \text{ g/cm}^3$  w przypadku czystego magnezu oraz od  $1,75$  do  $1,85 \text{ g/cm}^3$  w przypadku jego stopów [1]. Metal ten posiada także szereg innych właściwości, które powodują ciągły wzrost zainteresowania nim. Moduł sprężystości magnezu wynosi około 41-45 GPa i w porównaniu do innych metali stosowanych jako implanty kostne jest bardzo zbliżony do modułu sprężystości kości, którego wartość mieści się w zakresie 3-20 GPa. [3]. Takie właściwości magnezu jak odporność na pękanie czy wytrzymałość na ściskanie również wykazują zbliżone wartości do ludzkiej kości. Poza tym magnez jest metalem biozgodnym z ludzkim organizmem. Występuje on w bardzo dużej ilości w ludzkim organizmie, zajmując przy tym czwarte miejsce wśród wszystkich kationów w ciele człowieka [4]. Jest on także potrzebny do prawidłowego funkcjonowania komórek żywych, w szczególności jądra komórkowego, oraz do utrzymania fizycznej stabilności i agregacji rybosomów zdolnych do biosyntezy białka [5]. Magnez jest także ważnym elementem zapewniającym prawidłowe tworzenie się kości i ścięgien [6]. O tak dużym znaczeniu tego pierwiastka dla organizmu świadczą także dane dotyczące zawartości magnezu w organizmie. W ciele człowieka znajduje się 35 g magnezu w 70 kg masy ciała [7], przy czym 60-65 % ilości magnezu w organizmie znajduje się w kościach [2]. Z kolei dzienne zapotrzebowanie organizmu na magnez to około 375 mg [7]. Metal ten ma pozytywny wpływ na adhezję komórek jak również na różnicowanie komórek ludzkich kości. Zatem implanty magnezowe są lepiej tolerowane niż inne biomateriały. Nie wykazuje on cytotoksycznego działania na komórki szpiku kostnego. Stwierdzono nawet, że magnez może działać antybakteryjnie, co byłoby bardzo korzystne, gdyż zapobiegałoby pokrywaniu implantu biofilmem [8]. Magnez w roztworach wodnych o pH poniżej 11 ulega szybkiej korozji. Zatem również po umieszczeniu takiego implantu w ludzkim organizmie będzie on korodował:



W wyniku korozji na powierzchni magnezu powstaje warstwa wodorotlenku magnezu, która zapobiega dalszemu roztwarzaniu się metalu, jeżeli znajduje się on w roztworze wodnym nie zawierającym chlorków. W przypadku gdy w roztworze obecne są jony chlorkowe, warstwa ta zostaje zniszczona [9]. Na powierzchni magnezu tworzy się chlorek magnezu, co powoduje dalszą korozję metalu [1]. Magnez charakteryzuje się także niską odpornością na korozję w obecności jonów siarczanowych [10]. Na skutek korozji magnezu wydzielą się duża ilość wodoru, a poprzez uwolnienie także dużej ilości grup hydroksylowych następuje zalkalizowanie środowiska wokół roztwarzającego się metalu [11]. Gwałtowna korozja magnezu w ludzkim organizmie może spowodować bardzo poważne zagrożenia. Poprzez uwolnienie do przestrzeni wokół implantu dużej ilości wodoru mogą wystąpić trudności w gojeniu się rany, a nawet dojść może do martwicy tkanki wokół implantu. Jeżeli pęcherzyki wydzielającego się wodoru są duże mogą spowodować zatrzymanie przepływu krwi. Podczas korozji każdego 1 mg magnezu wydzielą się 1 ml wodoru [10]. Z kolei wzrost wartości pH może zakłócić przebieg reakcji w tkankach wokół implantu, a nawet doprowadzić do zatrucia alkalicznego tkanki [12]. Konieczne jest zatem zmniejszenie szybkości zjawisk korozyjnych zachodzących na powierzchni magnezu. W tym celu przeprowadzić można proces utleniania anodowego. Jest to jeden z najczęściej stosowanych procesów, którego rezultat w dużym stopniu zależy od stosowanego napięcia oraz rodzaju elektrolitu [13]. Niska odporność na korozję powoduje jednak, że magnez może być stosowany jako materiał bioresorbowalny. Pozwala to uniknąć kolejnej operacji jaka mogłaby być konieczna w przypadku zniszczenia implantu wykonanego z innego materiału [14].

Jednym z anodowych procesów służących do modyfikacji powierzchni magnezu jest plazmowe utlenianie elektrolityczne (*plasma electrolytic oxidation*). Proces ten znany jest także jako utlenianie mikrołukowe (MAO) [15] lub utlenianie mikroplazmowe (MPO). Podczas tego procesu powoli narasta warstwa tlenkowa o właściwościach dielektrycznych. Utrzymywane wysokie napięcie prądu powoduje, że po pewnym czasie warstwa ta ulega licznym przebiciom, które widoczne są jako małe iskry. W pęknięciach warstwy powstają kanaliki, w których tworzy się plazma. Pod wpływem wysokiej temperatury panującej w miejscach przebicia następuje modyfikacja warstwy tlenkowej, częściowe jej stopnienie i wbudowywanie składników elektrolitu [12].

W procesie PEO można wytworzyć powłoki stosunkowo grube i twarde, które charakteryzują się znakomitą przyczepnością do podłoża dzięki czemu bardzo dobrze chronią przed korozją [15]. Reakcje zachodzące podczas procesu PEO w trakcie plazmowego utlenienia magnezu są następujące:



Oprócz tych reakcji aniony występujące w elektrolicie mogą reagować w wysokich temperaturach z MgO tworząc odpowiednie związki magnezu [12].

### Materiały i metody

W badaniach zastosowano magnez o czystości 99,9% (Stanchem – Lublin). Przygotowane próbki miały kształt sześciątów o bokach około 1 cm. Powierzchnia każdej próbki wynosiła około 6 cm<sup>2</sup>. Magnez szlifowano na papierze SiC o uziarnieniu kolejno 800, 1000, 1200, 1500 oraz 2000. Bezpośrednio przed procesem PEO próbki trawiono w roztworze kwasu ortofosforowego o stężeniu 650 g/l przez około 5 sekund. Po przygotowaniu powierzchni próbki poddano procesowi PEO w roztworze zawierającym 2 g/l Ca(OH)<sub>2</sub>, 20 g/l Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oraz 2 g/l CaSiO<sub>3</sub>. Proces PEO przeprowadzono w elektrolizerze chłodzonym za pomocą kriostatu (Medingen), wyposażonym w mieszadło magnetyczne, przy użyciu zasilacza wysokonapięciowego (PWR-800H, Kikusui, Japan). Anodę stanowiła próbka magnezu, natomiast katoda wykonana była ze stali. Zastosowano napięcie prądu wynoszące 350 i 400 V oraz gęstość prądu 70 i 90 mA/cm<sup>2</sup>. Proces PEO przerywano po ustabilizowaniu się zadanego napięcia prądu. Oznaczenie poszczególnych próbek zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 2. Oznaczenie próbek magnezu poddanego procesowi PEO

Oznaczenie próbki	Gęstość prądu, A/cm <sup>2</sup>	Napięcie, V
Mg	-	-
Mg/70/350	70	350
Mg/70/400	70	400
Mg/90/350	90	350
Mg/90/400	90	400

Po procesie próbki przemywano wodą destylowaną i suszono na powietrzu. Wysuszone próbki poddano badaniom za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM, Hitachi S-3400N) z analizą rentgenowską z dyspersją energii (EDX, Thermo Noran). Próbki przeznaczone do badań zostały wcześniej napyłone złotem. Morfologię powłok, w których nie oznaczano składu chemicznego badano przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM, Hitachi TM 3000). Grubość warstwy tlenkowej określono przez badanie przekroju poprzecznego próbki za pomocą mikroskopu optycznego (Olympus BX51M). Próbki poddane procesowi PEO zostały przecięte oraz zawinięte w folię aluminiową aby zabezpieczyć warstwę tlenkową. Następnie próbki zainkludowano w żywicy oraz wyszlifowano papierem ściernym SiC o uziarnieniu 800, 1000, 1200, 1500 oraz 2000. Pomiar grubości warstwy tlenkowej przeprowadzono w piętnastu punktach, a następnie otrzymane wyniki dla każdej próbki uśredniono. Chropowatość powierzchni wyznaczono przy użyciu profilometru Mitutoyo SurfTest SJ-301 zgodnie z normą EN ISO 4287:1997. Określono współczynnik  $R_a$ , czyli średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości od linii średniej. Obliczono go ze wzoru:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad (8)$$

gdzie  $|Z(x)|$  jest wartością bezwzględną elementarnego pomiaru długości,  $l$  jest wartością elementarnej długości w kierunku  $x$  stosowanym do określania nierówności powierzchni. Wyznaczono współczynnik  $R_z$  będący



średnią arytmetyczną głębokości pięciu najwyższych wzniesień profilu chropowatości i głębokości pięciu najniższych wgłębień profilu w przedziale odcinka elementarnego. Natomiast współczynnik  $R_q$  jest to średnia kwadratowa wartość odchylenia profilu od linii średniej wzdłuż odcinka elementarnego. Dla każdej próbki wykonano pięć pomiarów każdego ze współczynników, które następnie uśredniono.

Badania korozyjne otrzymanych próbek przeprowadzono w roztworze Ringera, który zawierał:  $8,6 \text{ g/dm}^3$  NaCl,  $0,3 \text{ g/dm}^3$  KCl i  $0,48 \text{ g/dm}^3$   $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Baxter, USA). Aparatura składała się z dwukomorowego elektrolizera oraz trzech elektrod: elektrody roboczej (badanej), platynowej elektrody pomocniczej oraz elektrody odniesienia (nasycona elektroda kalomelowa - NEK) z kapilarą Habera-Luggina. Elektrolizer był zasilany przez potencjostat PARSTAT 4000 (Ametek, USA) obsługiwany za pomocą oprogramowania Versa Studio. Określono potencjał obwodu otwartego  $E_{\text{OCP}}$ , którego pomiar prowadzono przez 3600 s. Następnie rejestrowano krzywą  $j = f(E)$  w zakresie od  $E = E_{\text{OCP}} - 20 \text{ mV}$  do  $E = E_{\text{OCP}} + 20 \text{ mV}$ . Na podstawie zarejestrowanych krzywych metodą polaryzacji liniowej (LPR) wyznaczono potencjał korozyjny ( $E_{\text{corr}}$ ), gęstość prądu korozji ( $j_{\text{corr}}$ ) oraz opór polaryzacji ( $R_p$ ).

Otrzymane powłoki poddano także wstępnym badaniom bioaktywności w roztworze SBF (Simulated Body Fluid), który jest to roztworem o stężeniu jonów zbliżonym do ludzkiego osocza krwi. Jego pH mieści się w granicach 7,2 - 7,4. Próbki zważono i umieszczono w sterylnych pojemnikach, do których wlewano 20 ml roztworu SBF. Pojemniki włożono do ciepłarki w celu utrzymania stałej temperatury wynoszącej  $37^\circ\text{C}$ . Próbki były zanurzone przez 1, 7, 14, 21 i 28 dni. Po tym czasie próbki ponownie zważono i poddano dalszym badaniom. Roztwór SBF w pojemnikach wymieniano co 3 dni. Roztwór SBF buforowano do pH 7,4 za pomocą tris(hydroksymetylo)aminometanu ( $6,05 \text{ g/l}$ ) oraz 1 molowego kwasu solnego ( $45 \text{ ml}$ ). Skład chemiczny roztworu SBF podano w tabeli 2. Podczas badania w roztworze SBF badano także zmianę masy próbek. Próbki zważono po 1, 7, 14, 21 oraz 28 dniach.

Tabela 3. Skład chemiczny roztworu SBF

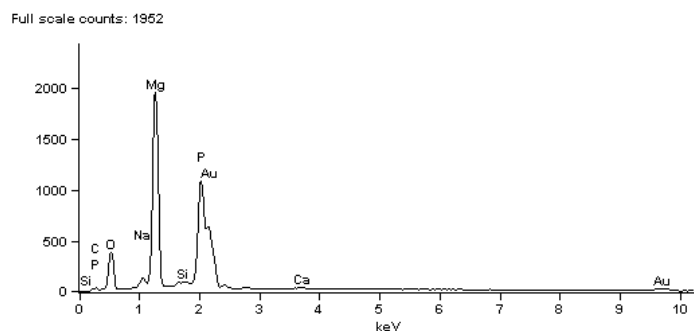
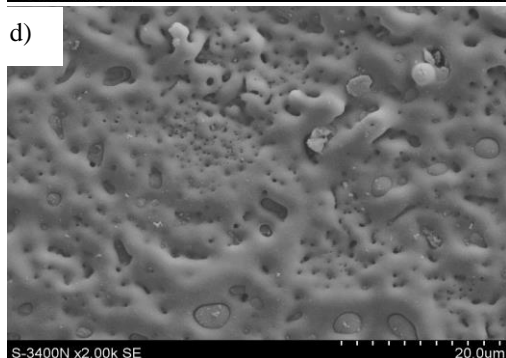
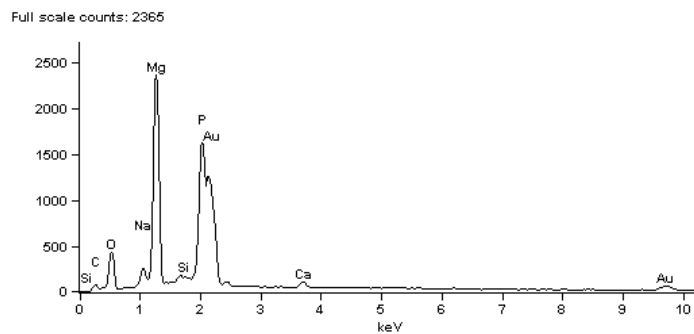
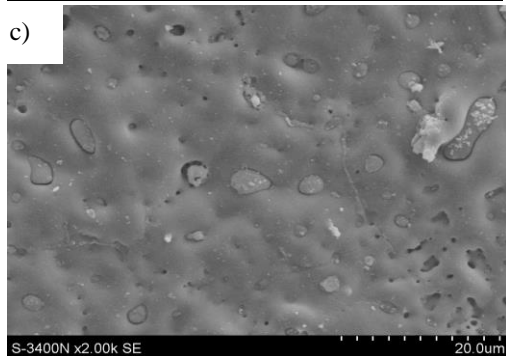
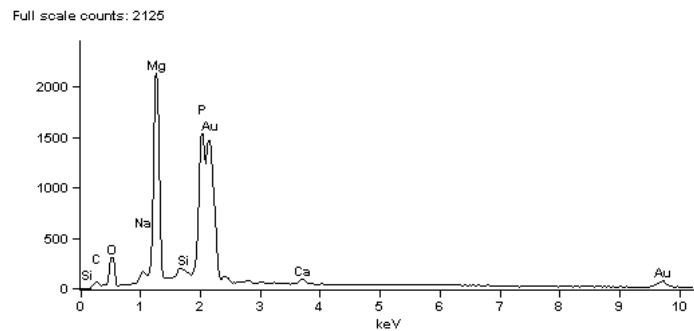
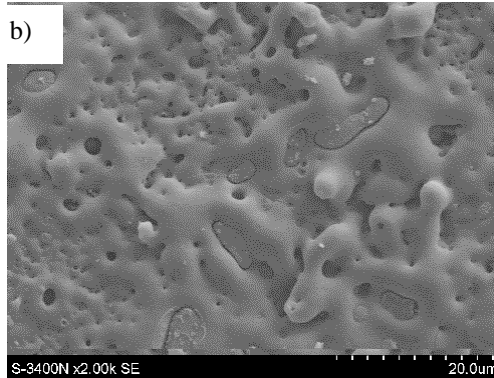
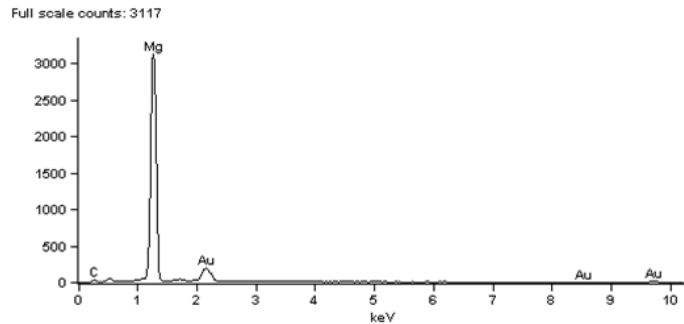
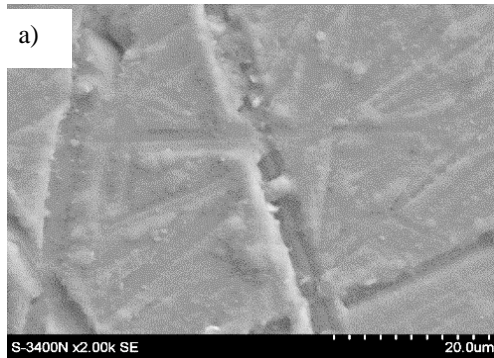
Skład roztworu	NaCl	NaHCO <sub>3</sub>	KCl	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Stężenie, g/l	7,99	0,353	0,328	0,174	0,305	0,278	0,071

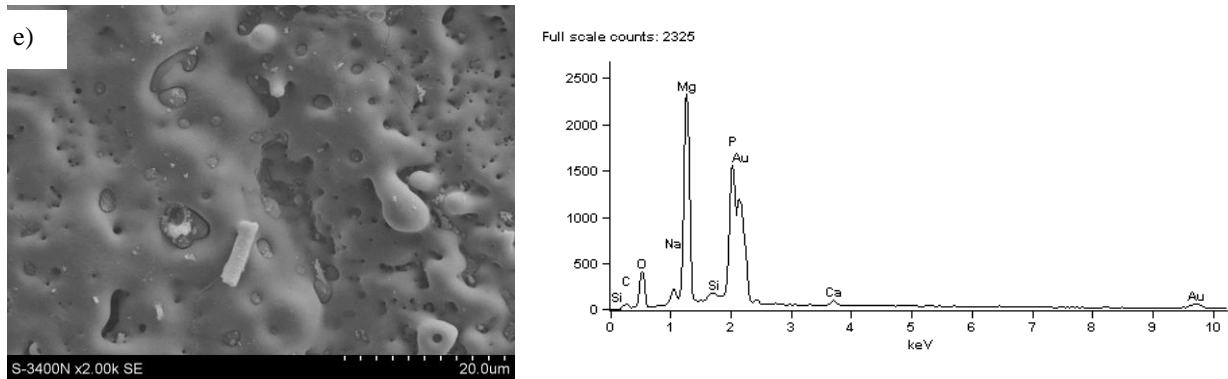
## Wyniki

Powierzchnię próbki szlifowanej oraz próbek po procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego poddano badaniom za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Określono także skład chemiczny powierzchni tych próbek metodą EDX. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 1. Na powierzchni próbki Mg widać liczne ślady po szlifowaniu Z kolei magnez poddany procesowi PEO znacznie różni się od szlifowanego. Na powierzchni próbek po procesie PEO utworzyła się powłoka tlenkowa z charakterystycznymi dla tego procesu porami, oraz wbudowanymi w nią składnikami elektrolitu. Najbardziej porowatą powierzchnią charakteryzuje się próbka Mg/90/350. Na podstawie otrzymanych wyników można wnioskować, że im mniejsze zastosowane napięcie prądu przy danej gęstości prądu tym utworzona warstwa tlenkowa charakteryzuje się większą liczbą porów. Wzrost porowatości obserwowany jest również podczas zwiększenia gęstości prądu przy zastosowaniu tego samego napięcia. Chu i inni prowadzili proces PEO stopu magnezu AZ31B przy napięciu 400 V przez 15 minut. Stosowali roztwór zawierający:  $10 \text{ g/dm}^3$   $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $5 \text{ g/dm}^3$   $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $3 \text{ g/dm}^3$   $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  oraz  $4 \text{ g/dm}^3$  NaOH. Powłoki otrzymane podczas tego procesu cechowały się dużą porowatością [16]. W porównaniu do nich próbki otrzymane w badaniach własnych przy zastosowaniu napięcia równego 400 V charakteryzują się mniejszą porowatością, a pory są bardziej zlane. Może być to spowodowane zastosowaniem stosunkowo wysokiej gęstości prądu. Gu i inni proces PEO prowadzili przy napięciu 325 V przez 5 minut w roztworze  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  o trzech różnych stężeniach: 20, 30 i  $40 \text{ g/dm}^3$  [17]. Porównując powierzchnie próbek otrzymanej w roztworze zawierającym  $20 \text{ g/dm}^3$   $\text{Na}_3\text{PO}_4$  z próbkami otrzymanymi w badaniach własnych można stwierdzić, że powłoki charakteryzują się podobną porowatością. Można więc wnioskować, że otrzymany kształt powierzchni oraz porowatość uzależniona jest od rodzaju głównego składnika roztworu czyli  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Analiza



EDX wskazuje, że na powierzchni każdej z próbek znajdują się niewielkie ilości węgla oraz krzemu. Obecność tych pierwiastków jest wynikiem pozostałości po szlifowaniu papierem ściernym SiC. Na powierzchni każdej z próbek znajdują się również wszystkie pierwiastki zawarte w roztworze. Stosunek atomowy wbudowanego wapnia, fosforu oraz krzemu do magnezu na powierzchni próbek podano w tabeli 3. Otrzymane warstwy cechują się takim samym stosunkiem krzemu do magnezu. Porównywalne wartości dla powłok tlenkowych dotyczą także stosunku zawartości wapnia i fosforu do magnezu. Wyjątek stanowi próbka Mg/90/350, która pomimo najwyższej porowatości zawiera mniejsze ilości wapnia i fosforu w stosunku do magnezu. Najkorzystniejszą ilością wbudowanych pierwiastków charakteryzuje się próbka Mg/70/400 ze względu na najwyższy stosunek ilości wbudowanego w powłokę wapnia do ilości magnezu (0,07).





Rysunek 1. Obrazy SEM oraz widma EDX powierzchni próbek a) Mg, b) Mg/70/350, c) Mg/70/400, d) Mg/90/350, e) Mg/90/400

Tabela 4. Zależność stosunku atomowego wybranych pierwiastków na powierzchni próbek magnezu poddanego PEO w zależności od jego parametrów

Próbka	Si/Mg	P/Mg	Ca/Mg
Mg/70/350	0,02	1,04	0,06
Mg/70/400	0,02	1,04	0,07
Mg/90/350	0,02	0,85	0,03
Mg/90/400	0,02	1,00	0,06

Zmierzono także grubości otrzymanych powłok oraz chropowatość powierzchni próbek po procesie PEO oraz próbki szlifowanej. (tabela 4.). Na podstawie analizy pomiarów chropowatości warstw powierzchniowych próbek stwierdzono, że największą wartością współczynnika  $R_a$  ( $0,40 \mu\text{m}$ ) charakteryzuje się powłoka próbki Mg/90/400. Ta sama próbka cechuje się także najwyższymi wartościami współczynników  $R_z$  ( $3,18 \mu\text{m}$ ) oraz  $R_q$  ( $0,51 \mu\text{m}$ ). Zastosowanie wyższego napięcia prądu (400 V) oraz wyższej gęstości prądu ( $90 \text{ mA/cm}^2$ ) powoduje wzrost wartości współczynników określających chropowatość powierzchni. Grubość wytworzonych powłok również wzrasta wraz ze wzrostem napięcia i gęstości prądu.

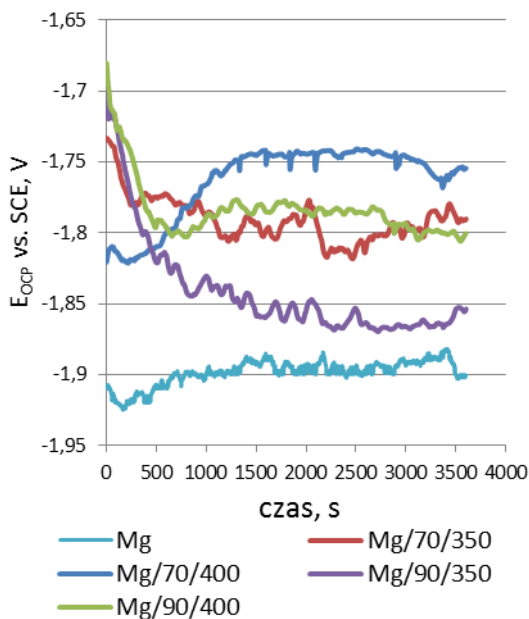
Tabela 5. Wartości grubości powłok oraz chropowatości powierzchni próbek magnezu poddanego PEO w zależności od jego parametrów

Próbka	Grubość powłoki, $\mu\text{m}$	Chropowatość powłoki, $\mu\text{m}$		
		$R_a$	$R_z$	$R_q$
Mg	-	0,2	1,48	0,25
Mg/70/350	8,6	0,3	2,28	0,39
Mg/70/400	9,8	0,3	2,65	0,42
Mg/90/350	12,7	0,4	2,99	0,45
Mg/90/400	14,1	0,4	3,18	0,51

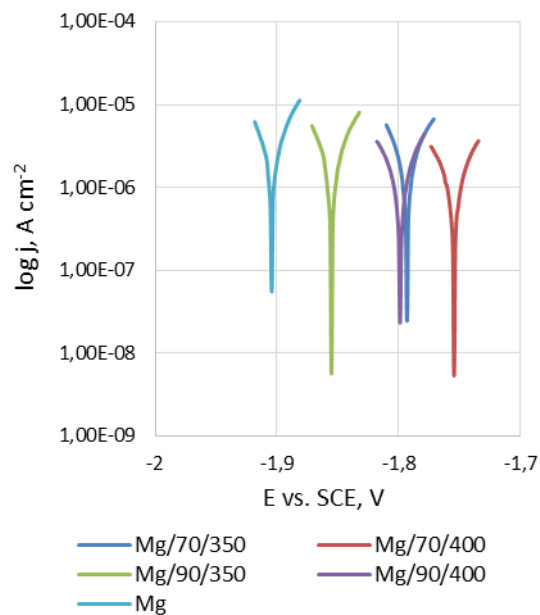
Tabela 6. Wyniki badań odporności korozyjnej próbek magnezu szlifowanego oraz magnezu poddanego procesowi PEO

Próbka	$E_{OCP}$ , V	$E_{corr}$ , V	$R_p$ , $k\Omega \cdot cm^2$	$j_{corr}$ , $\mu A/cm^2$
Mg	-1,90	-1,91	1,75	14,95
Mg/70/350	-1,79	-1,79	3,16	6,88
Mg/70/400	-1,75	-1,75	5,77	3,77
Mg/90/350	-1,86	-1,86	3,01	7,18
Mg/90/400	-1,80	-1,80	4,96	4,38

Na podstawie analizy wyników badań korozyjnych przeprowadzonych w roztworze Ringera stwierdzono, że wszystkie otrzymane powłoki poprawiają odporność korozyjną magnezu. Wraz ze wzrostem napięcia prądu oraz zmniejszeniem gęstości prądu w procesie PEO wartość potencjału obwodu otwartego  $E_{OCP}$  ulega przesunięciu w kierunku bardziej dodatnim, co może wskazywać na wzrost odporności modyfikowanego magnezu. Zarejestrowane zmiany wartości  $E_{OCP}$  w czasie są bardzo nierównomierne, ze względu na dużą aktywność magnezu oraz wydzielający się wodór. Ten kształt krzywych potencjału obwodu otwartego od czasu sugeruje, iż na powierzchni próbek zachodziła korozja wżerowa [18] (rysunek 2). Próbka Mg/70/400 wykazuje największą odporność korozyjną spośród wszystkich badanych próbek. Charakteryzuje się ona najniższą wartością gęstości prądu korozyjnego ( $3,77 \mu A/cm^2$ ) oraz największymi wartościami oporu polaryzacyjnego ( $5,77 k\Omega \cdot cm^2$ ) i potencjału korozyjnego ( $-1,75 V$ ) (tabela 5).



Rysunek 2. Zmiana potencjału obwodu otwartego w czasie próbek magnezu

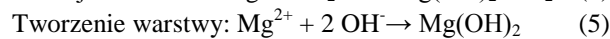
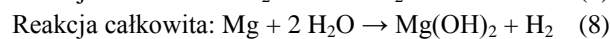
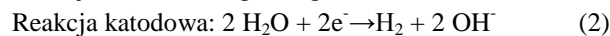
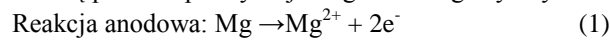


Rysunek 3. Krzywe polaryzacyjne zarejestrowane dla próbek magnezu

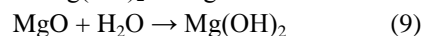
Jamesh i inni badali magnez w roztworze Ringera, którego pH wynosiło 7,8. Z wartości otrzymanych metodą Tafela wynikało, że magnez poddany działaniu takiego roztworu charakteryzował się potencjałem korozyjnym równym  $-1,59$  [19]. W porównaniu do badań własnych ( $-1,91 V$ ) wynik otrzymany w pozycji literaturowej [19] sugeruje, że dana próbka magnezu jest bardziej odporna na korozję. Jednak taka rozbieżność w otrzymanych wynikach może być spowodowana zastosowaniem innych metod badawczych. Z kolei wartość gęstości prądu korozji przedstawiona w [19] była wyższa ( $23,05 \mu A/cm^2$ ) niż zarejestrowana w badaniach własnych. Xin i inni badali odporność korozyjną czystego magnezu w roztworze SBF o pH 7,42. Próbka ta charakteryzowała się potencjałem korozyjnym równym  $-1,97 V$  oraz wartością gęstości prądu korozyjnego wynoszącą  $3 \cdot 10^{-2} A/cm^2$

[20]. Otrzymane wyniki świadczą więc o niższej odporności korozyjnej magnezu niż próbek zastosowanych w badaniach własnych. Zhao i inni również badali odporność korozyjną magnezu w roztworze SBF o pH 7,40. Próbkę charakteryzowała się wartością potencjału korozyjnego równą  $E_{\text{corr}} = -1,85 \text{ V}$  oraz oporem polaryzacji wynoszącym  $3,11 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Natomiast gęstość prądu korozji wynosiła  $13,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  [2]. Wyniki oporu polaryzacji otrzymane dla próbki w badaniach własnych wskazują na większą odporność korozyjną tejże próbki. Liu i inni badaniom poddali próbki magnezu po procesie PEO w roztworze SBF o pH 7,40. Potencjał korozyjny próbek wynosił  $-1,58 \text{ V}$  [21]. W innych badaniach Liu i inni poddali próbki po procesie PEO badaniom w tym samym roztworze w temperaturze  $27^\circ\text{C}$ . Potencjał korozyjny oraz gęstość prądu korozji wynosiły odpowiednio  $-1,49 \text{ V}$  oraz  $3,9 \cdot 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$  [22]. Gao i inni poddali badaniom próbki po procesie PEO w roztworze SBF. Próbkę o najniższej odporności na korozję cechowała się wartością potencjału korozyjnego równą  $-1,49 \text{ V}$  [11]. Można stwierdzić, że rozbieżności pomiędzy danymi literaturowymi, a wynikami uzyskanymi w badaniach własnych mogą być spowodowane różnicą w składzie chemicznym roztworów stosowanych w badaniach, a także warunkami prowadzenia samych badań

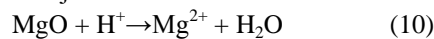
Teoretyczne reakcje jakie zachodzą podczas polaryzacji magnezu w agresywnym środowisku są następujące:



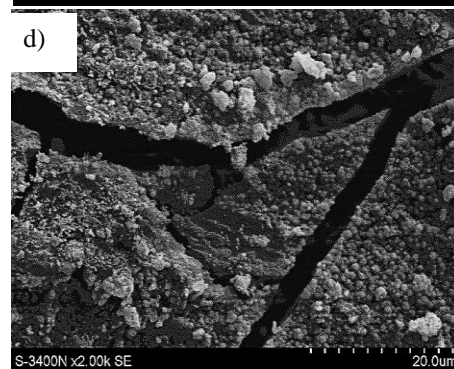
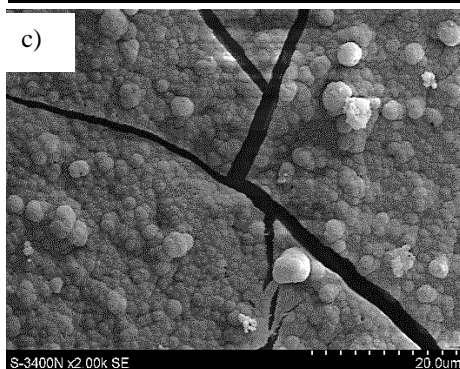
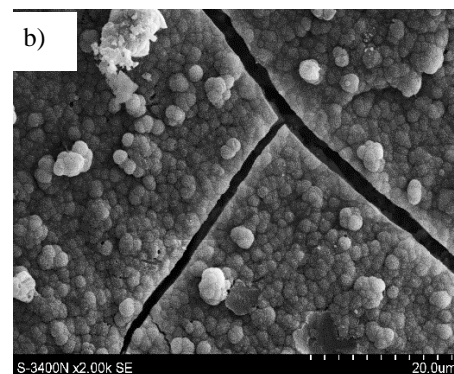
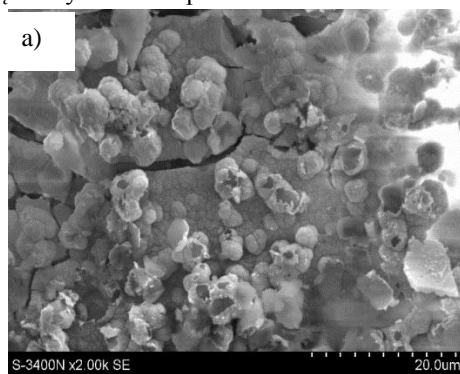
Utworzony MgO jest mniej stabilny niż  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dlatego zachodzić może także reakcja:



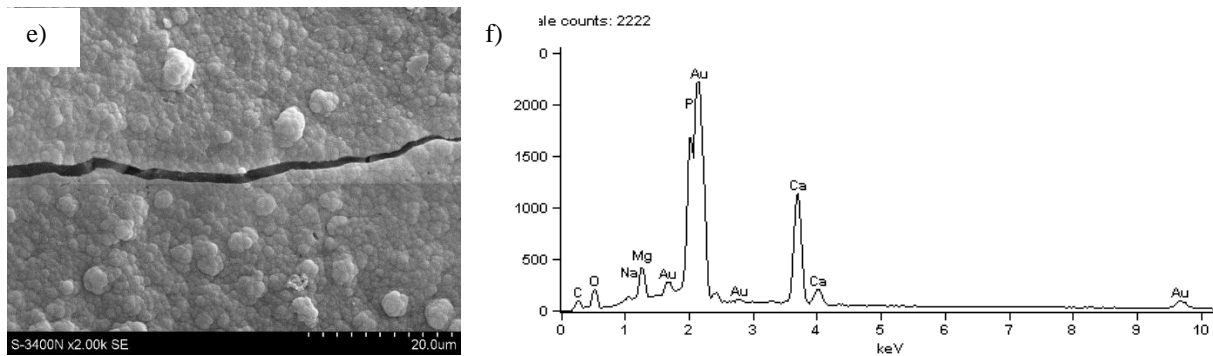
Ponadto MgO jest stabilny w  $\text{pH} \geq 13,83$ , a  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  przy  $\text{pH} \geq 11,46$  więc po obniżeniu wartości pH związku te będą ulegały rozpuszczaniu według reakcji:



Jeżeli w roztworze znajduje się duża ilość jonów  $\text{Cl}^-$  może nastąpić przekształcenie  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  w dobrze rozpuszczalny  $\text{MgCl}_2$ , co znacznie przyspiesza korozję magnezu. Jeżeli jednak powłoka utworzona na magnezie jest zwarta to w znacznym stopniu ogranicza zachodzenie wyżej wymienionych reakcji [2]. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że uzyskane powłoki są na tyle zwarte aby częściowo zahamować zachodzące reakcje powodujące korozję magnezu. Wzrost stężenia fosforanów oraz wzrost napięcia prądu zwiększały zwartość powłoki.







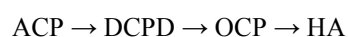
Rysunek 4. Obrazy SEM po 28 dniowej ekspozycji w roztworze SBF próbek: a) Mg, b) Mg/70/350, c) Mg/70/400, d) Mg/90/350, e) Mg/90/400 oraz f) widmo EDX próbki Mg/70/400

Tabela 7. Stosunki atomowe poszczególnych pierwiastków znajdujących się na powierzchni próbki Mg/70/400

Próbka	P/Mg	Ca/Mg	Ca/P
Mg/70/400	5,4	8,5	1,2

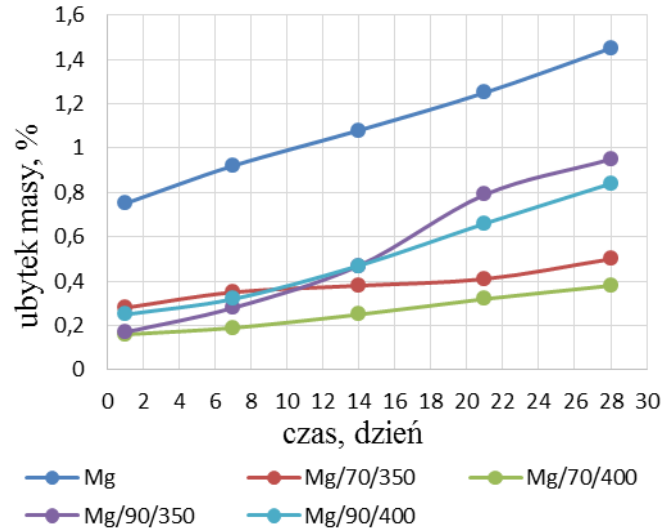
Na rysunku 4 przedstawiono obrazy SEM próbek magnezu po 28 dniowej ekspozycji w roztworze SBF. Po zakończeniu badania powierzchnie próbek wykazywały liczne spękania, jednakże na ich powierzchni utworzyły się kuliste twory podobne do fosforanów wapnia. W najmniejszym stopniu fosforanami wapnia pokryła się próbka jedynie szlifowana co potwierdza fakt, że powłoki wytworzone w procesie PEO nie tylko zwiększają odporność korozyjną magnezu, ale także poprawiają jego bioaktywność. W przypadku próbki pokrytej fosforanami wapnia w największym stopniu wykonano także analizę EDX, której widmo znajduje przedstawiono na rysunku 4f, natomiast w tabeli 6 umieszczono stosunki atomowe wapnia oraz fosforu znajdujących się na powierzchni próbki do magnezu oraz stosunek atomowy wapnia do fosforu. Wartości stosunków wapnia i fosforu do magnezu po 28 dniowej ekspozycji w roztworze SBF zwiększyły się kilkukrotnie w porównaniu do tych wartości przed wykonaniem badania. Stosunek wapnia do fosforu wynoszący 1,2 jaki uzyskano dla próbki Mg/70/400 odpowiada teoretycznemu stosunkowi molowemu Ca/P amorficznego fosforanu wapnia (ACP). Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że po umieszczeniu tak zmodyfikowanego powierzchniowo magnezu w ludzkim organizmie wykazywałby on właściwości osteoinduktywne. Podczas badania w roztworze SBF wykonywano także pomiary zmiany masy próbek w badaniu określonych jednostkach czasu. Ubytek masy wszystkich próbek poddanych procesowi PEO nie przekroczył 1,00% masy, co świadczy o powolnym procesie korozji tych próbek w roztworze SBF. Najmniejszy ubytek masy zanotowano dla Mg/70/400 a największy dla próbki Mg/90/350. Próbka magnezu nie poddana procesowi PEO zmniejszyła swoją masę o około 1,42% (rysunek 5).

Pomimo tego, że po ekspozycji w roztworze SBF na powierzchni próbek docelowo powinien wytworzyć się hydroksyapatyt to utworzenie innych fosforanów wapnia jest również korzystne. Prekursorami hydroksyapatytu są amorficzny fosforan wapnia (ACP), dwuwodny wodorofosforan wapnia (DCPD) oraz fosforan ośmiowapniowy (OCP). Tworzenie hydroksyapatytu przebiega według schematu [23]:



Zatem wytworzenie innych fosforanów wapnia na powierzchni próbek po ich ekspozycji w roztworze SBF w badaniach własnych jest również korzystnym zjawiskiem. Na podstawie analizy badań przedstawionych w różnych publikacjach dokonano porównania otrzymanych wyników z literaturą. Stwierdzono, że próbki są także bardzo do siebie podobne. Porównując obraz SEM próbki Mg/70/400 z obrazami SEM z literatury można

wnioskować, że na jej powierzchni znajduje się hydroksyapatyt [24, 25]. Również obrazy SEM po 28 dniach ekspozycji w roztworze SBF próbek Mg/70/350 i Mg/90/400 przypominają hydroksyapatyt. Powierzchnia próbki Mg/90/350 prawdopodobnie pokryta jest amorficznym fosforanem wapnia [26].



Rysunek 5. Ubytek masy próbek podczas ekspozycji w roztworze SBF

### Podsumowanie

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że zastosowanie procesu PEO wpływa na zwiększenie odporności korozyjnej magnezu. W porównaniu do próbki szlifowanej magnez pokryty warstwą tlenkową utworzoną podczas plazmowego utlenienia elektrolitycznego wykazywał większą odporność zarówno w roztworze Ringera jak i roztworze SBF. W otrzymane powłoki, o charakterystycznej dla tego procesu PEO morfologii, zostały wbudowane pierwiastki znajdujące się w roztworze, co po umieszczeniu próbek w roztworze SBF spowodowało utworzenie fosforanów wapnia. Zastosowano więc właściwy roztwór elektrolitu, dzięki czemu powierzchnia magnezu wykazywała potencjalne właściwości pozwalające na przyspieszenie procesu osteogenezy. Najkorzystniejszymi właściwościami charakteryzowała się próbka Mg/70/400 ze względu na najwyższe wartości stosunków atomowych pierwiastków wbudowanych z roztworu ( $Si/Mg=0,02$ ,  $P/Mg=1,04$ ,  $Ca/Mg=0,07$ ). Próbka ta wykazywała także największą odporność na korozję w roztworze Ringera ( $E_{corr}=-1,75$  V,  $R_p= 5,77$  k $\Omega$ -cm $^2$ ,  $j_{corr}= 3,77$   $\mu$ A/cm $^2$ ). Podczas badania w roztworze SBF cechowała się najmniejszym ubytkiem masy, a także najkorzystniejszą powłoką utworzoną z fosforanów wapnia po 28 dniach ekspozycji w roztworze SBF.

### Literatura

- [1] S. V. Dorozhkin, *Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys*, Acta Biomaterialia, 10, 2014, 2919-2934.
- [2] L. Zhao, C. Cui, Q. Wang, S. Bu, *Growth characteristics and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on pure magnesium for biomedical applications*, Corrosion Science, 52, 2010, 2228–2234.
- [3] H. Tang, F. Wang, *Synthesis and properties of CaTiO<sub>3</sub>-containing coating on AZ31 magnesium alloy by micro-arc oxidation*, Materials Letters, 93, 2013, 427–430.
- [4] F. Czerwiński, *Magnesium alloys- corrosion and surface treatments*, 2011 InTech, Croatia,
- [5] K. Pasternak, J. Kocot, A. Horecka, *Biochemistry of magnesium*, Journal of Elementology, 15, 2010
- [6] K. F. Farraro, K. E. Kim, S. L-Y. Woo, J. R. Flowers, M. B. McCullough, *Revolutionizing orthopaedic biomaterials: The potential of biodegradable and bioresorbable magnesium-based materials for functional tissue engineering*, Journal of Biomechanics, 47, 2014, 1979-1986



- [7] N. Li, Y. Zheng, *Novel magnesium alloys developed for biomedical application: A review*, Journal of Materials Science & Technology, 29, 2013, 489-502.
- [8] J. E. Gray-Munro, M. Strong, *The mechanism of deposition of calcium phosphate coatings from solution onto magnesium alloy AZ31*, Wiley InterScience, 5, 2008, 339-350.
- [9] J. E. Gray-Munro, C. Seguin, M. Strong, *Influence of surface modification on the in vitro corrosion rate of magnesium alloy AZ31*, Wiley InterScience, 8, 2008, 221-230.
- [10] Y. Yun et al., *Revolutionizing biodegradable metals*, Materials Today, 10, 2009, 22-32.
- [11] Y. Gao, A. Yerokhin, A. Matthews, *DC plasma electrolytic oxidation of biodegradable cp-Mg: In-vitro corrosion studies*, Surface & Coatings Technology, 234, 2013, 132-142.
- [12] T. S. N. Sankara Narayanan, I. Song Park, M. Ho Lee, *Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges*, Progress in Materials Science, 60, 2014, 1-71.
- [13] S. Hiromoto, T. Shishid, A. Yamamoto, N. Maruyama, H. Somekawa, T. Mukai, *Precipitation control of calcium phosphate on pure magnesium by anodization*, Corrosion Science, 50, 2008, 2906-2913.
- [14] J. Yang, F. Cui, I. Lee, X. Wang, *Plasma surface modification of magnesium alloy for biomedical application*, Surface & Coatings Technology, 205, 2010, 182-187
- [15] P. Wan, X. Lin, L. Tan, L. Li, W. Li, K. Yang, *Influence of albumin and inorganic ions on electrochemical corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation coated magnesium for surgical implants*, Applied Surface Science, 282, 2013, 186-194.
- [16] C. L. Chu, X. Han, J. Bai, F. Xue, P. K. Chu, *Fabrication and degradation behavior of micro-arc oxidized biomedical magnesium alloy wires*, Surface & Coatings Technology, 213, 2012, 307-312
- [17] Y. Gu, S. Bandopadhyay, C. Chen, C. Ning, Y. Guo, *Long-term corrosion inhibition mechanism of microarc oxidation coated AZ31 Mg alloys for biomedical applications*, Materials and Design, 46, 2013, 66-75.
- [18] B. Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin, 2002.
- [19] M. Jamesh, S. Kumar, T. Sankara Narayanan, *Corrosion behavior of commercially pure Mg and ZM21 Mg alloy in Ringer's solution – Long term evaluation by EIS*, Corrosion Science, 53, 2011, 645-654
- [20] Y. Xin, T. Hu, P. K. Chu, *Degradation behaviour of pure magnesium in simulated body fluids with different concentrations of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>*, Corrosion Science, 53, 2011, 1522-1528.
- [21] G. Y. Liu, J. Hu, Z. K. Ding, C. Wang, *Bioactive calcium phosphate coating formed on micro-arc oxidized magnesium by chemical deposition*, Applied Surface Science, 257, 2011, 2051-2057.
- [22] G. Y. Liu, S. Tang, D. Li, J. Hu, *Self-adjustment of calcium phosphate coating on micro-arc oxidized magnesium and its influence on the corrosion behaviour in simulated body fluids*, Corrosion Science, 79, 2014, 206-214.
- [23] L. Chang, L. Tian, W. Liu, X. Duan, *Formation of dicalcium phosphate dihydrate on magnesium alloy by micro-arc oxidation coupled with hydrothermal treatment*, Corrosion Science, 72, 2013, 118-124.
- [24] K. R. Mohamed, H. H. Beherei, Z. M. El-Rashidy, *In vitro study of nano-hydroxyapatite/chitosan-gelatin composites for bio-applications*, Journal of Advanced Research, 5, 2014, 201-208
- [25] R. Rojaee, M. Fathi, K. Raeissi, *Controlling the degradation rate of AZ91 magnesium alloy via sol-gel derived nanostructured hydroxyapatite coating*, Materials Science and Engineering, 33, 2013, 3817-3825
- [26] A. C. Tas, *Submicron spheres of amorphous calcium phosphate forming in a stirred SBF solution at 55°C*, Journal of Non-Crystalline Solids, 400, 2014, 27-32.



**PORÓWNANIE WYBRANYCH DESKRYPTORÓW RÓŻNYCH KONFORMACJI  
N-(1,3-TIAZOL-2-YLOKARBAMOTIOYLO)BENZAMIDU**

Autor/Autorzy: Anna Filipowska <sup>a,b</sup>, Wojciech Filipowski <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instytut Elektroniki

Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki

Politechnika Śląska

<sup>b</sup> Katedra Biosensorów i Przetwarzania Sygnałów Biomedycznych

Wydział Inżynierii Biomedycznej

Politechnika Śląska

e-mail: anna.filipowska@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** OPLS, deskryptory strukturalne, deskryptory elektronowe, konformacje, cheminformatyka

**Streszczenie:**

W ramach niniejszej pracy przedstawiono rozważania teoretyczne związane z wpływem struktury przestrzennej cząsteczki N-(1,3-tiazol-2-ylokarbamotioylo)benzamidu na jej wybrane deskryptory strukturalne i elektronowe na podstawie obliczeń przeprowadzonych z wykorzystaniem algorytmu OPLS.

**THE COMPARISON OF SELECTED DESCRIPTOR OF DIFFERENT CONFORMATIONS OF  
N-(1,3-THIAZOL-2-YLCARBAMOTHIOYL)BENZAMIDE**

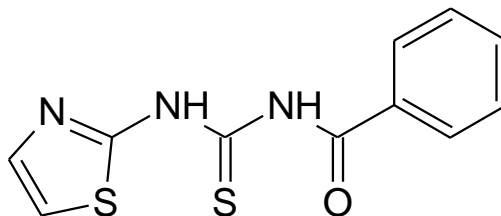
**keywords:** OPLS, structural descriptors, electronic descriptors, conformations, cheminformatics

## WPROWADZENIE

Powszechne stosowanie antybiotyków środowisku oraz narastająca ich konsumpcja powoduje bardzo szybkie narastanie oporności bakteryjnej. Stwarza to ogromne zagrożenie dla skuteczności dostępnych leków w terapii chorób zakaźnych. Światowa Organizacja Zdrowia zalicza oporność drobnoustrojów na antybiotyki do największych zagrożeń życia publicznego. Według danych corocznie w krajach Unii Europejskiej z powodu infekcji wielolekoopornych umiera około 25 tysięcy osób [1]. Zdolność bakterii do nabywania lekooporności jest wciąż duży wyzwaniem dla naukowców. Dlatego niezwykle ważne jest prowadzenie prac związanych z poszukiwaniem nowych związków o właściwościach przeciwbakteryjnych. Proces ich poszukiwania można przeprowadzić wieloma metodami. Wśród nich bardzo obiecującą metodą jest poszukiwanie nowych leków na podstawie badań *in silico* (projektowania leków na etapie teoretycznym, czyli projektowania przy pomocy systemów obliczeniowych w wirtualnej przestrzeni komputera). Wykorzystanie nowoczesnych technik chemoinformatyki wspomaga racjonalne projektowanie leków poprzez wyznaczenie stabilnych energetycznie konformacji badanych związków. Dla wybranych konformacji badanych związków obliczane są teoretyczne deskryptory strukturalne i elektronowe, które następnie wykorzystuje się w analizie QSAR (wyznaczanie zależności pomiędzy strukturą molekularną a aktywnością biologiczną). Takie podejście staje się dzisiaj podstawową strategią procesu odkrywania nowych leków zarówno w ośrodkach akademickich jak i koncernach farmaceutycznych [2].

## PRZEDMIOT BADAŃ

W niniejszej pracy przeprowadzono badania *in silico* nad N-(1,3-tiazol-2-yl)karbamotioylo)benzamidem [3], którego wzór chemiczny przedstawiono na rys.1. Należy on do grupy związków bioaktywnych oraz posiadających właściwości bakteriobójcze [3] [4].



Rys.1. N-(1,3-tiazol-2-yl)karbamotioylo)benzamid.

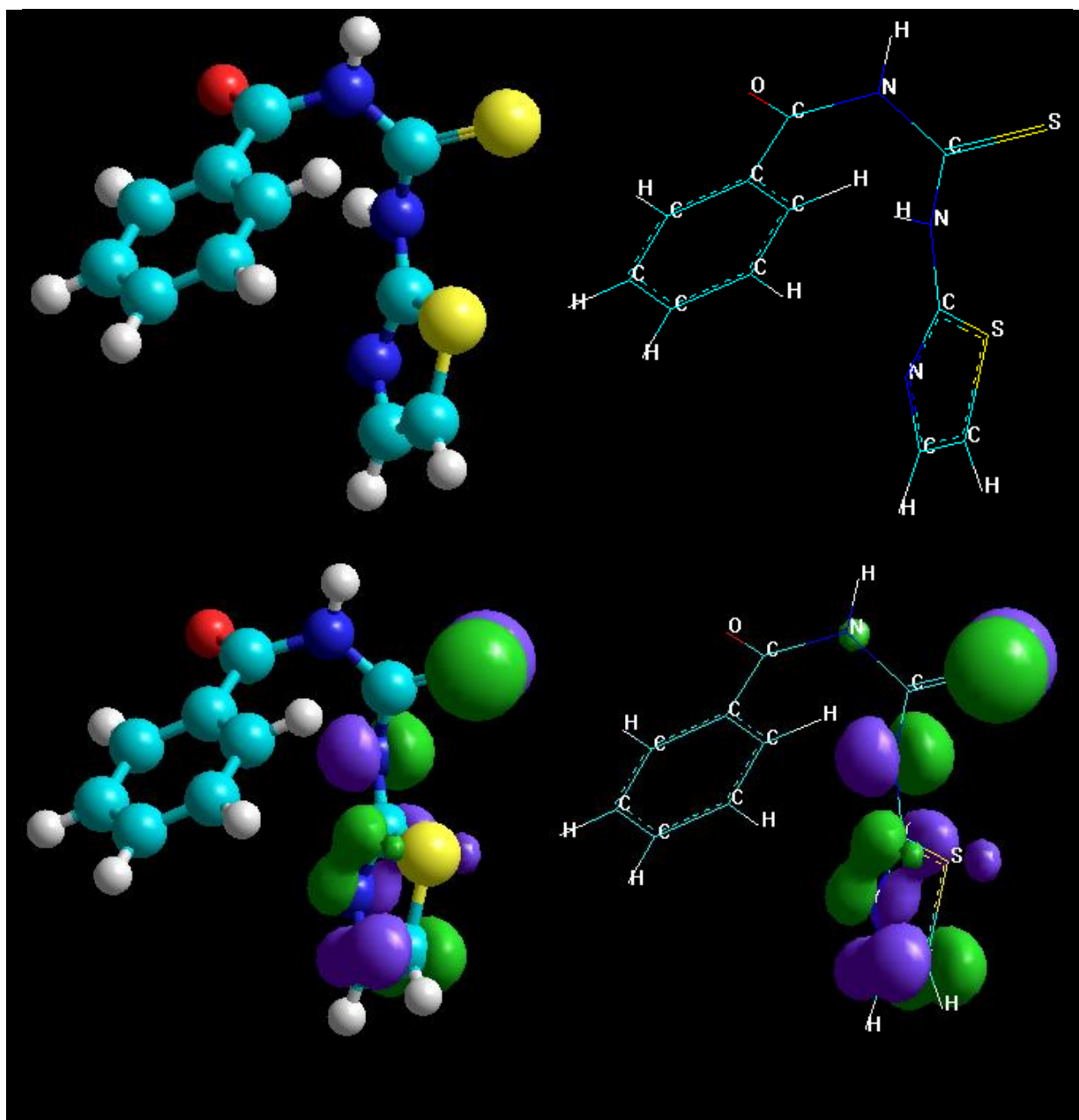
Obliczenia zostały wykonane przy użyciu programu HyperChem [5]. Analizę konformacyjną wykonano używając metody pola siłowego OPLS [6] z domyślnymi ustawieniami przeszukiwania przestrzeni konformacyjnych. Dla wszystkich badanych konformacji wyznaczono następujące deskryptory: M – masę cząsteczki (*Mass*), logP - współczynnik podziału, SA<sub>g</sub> - pole powierzchni cząstki (*Surface Area - grid*) [7], SA - pole powierzchni cząstki (*Surface Area - approx*) [8] [9], V - objętość cząsteczki (*Volume*), R<sub>f</sub> - refrakcja molowa (*Refractivity*), α - polaryzowalność (*Polarizability*), μ - moment dipolowy (*Dipole Moment*), H<sub>E</sub> – energia hydratacji (*Hydration Energy*), HOMO – energia najwyższego obsadzonego orbitalu, LUMO – energia najniższego nieobsadzonego orbitalu, HLG - różnica pomiędzy HOMO a LUMO, η – twardość (*Hardnes*) opisana następującym wzorem  $\eta = (E_{LUMO} - E_{HOMO})/2$ , X – elektroujemność Mullikana (*Mulliken Electronegativity*) wyrażana za pomocą równania  $X = -(E_{LUMO} + E_{HOMO})/2$ , E<sub>T</sub> – energia całkowita cząsteczki (*Total Energy*), E<sub>B</sub> – energia wiązań (*Binding Energy*), E<sub>IA</sub> – energia izolowanego atomu (*Isolated Atomic Energy*), E<sub>E</sub> – energia elektronowa (*Electronic Energy*), I<sub>C-C</sub> – energia oddziaływania rdzeń- rdzeń (*Core-Core Interaction*), HF – ciepło tworzenia (*Heat of Formation*).

**WYNIKI BADAŃ**

Na rysunkach 2-12 umieszczono kolejne konformacje badanej cząsteczki N-(1,3-tiazol-2-ylokarbamotioylo)benzamid. Dla lepszej widoczności cząsteczki po lewej stronie rysunków umieszczono widok „balls and cylinders” a po prawej typu „stics”. Orbitale HOMO i LUMO umieszczono w dolnej części rysunków. Deskryptory niezależne od konformacji cząsteczki umieszczono w tabeli 1, natomiast zależne w tabelach 2-4.

Tabela 1. Deskryptory niezależne od konformacji cząsteczki

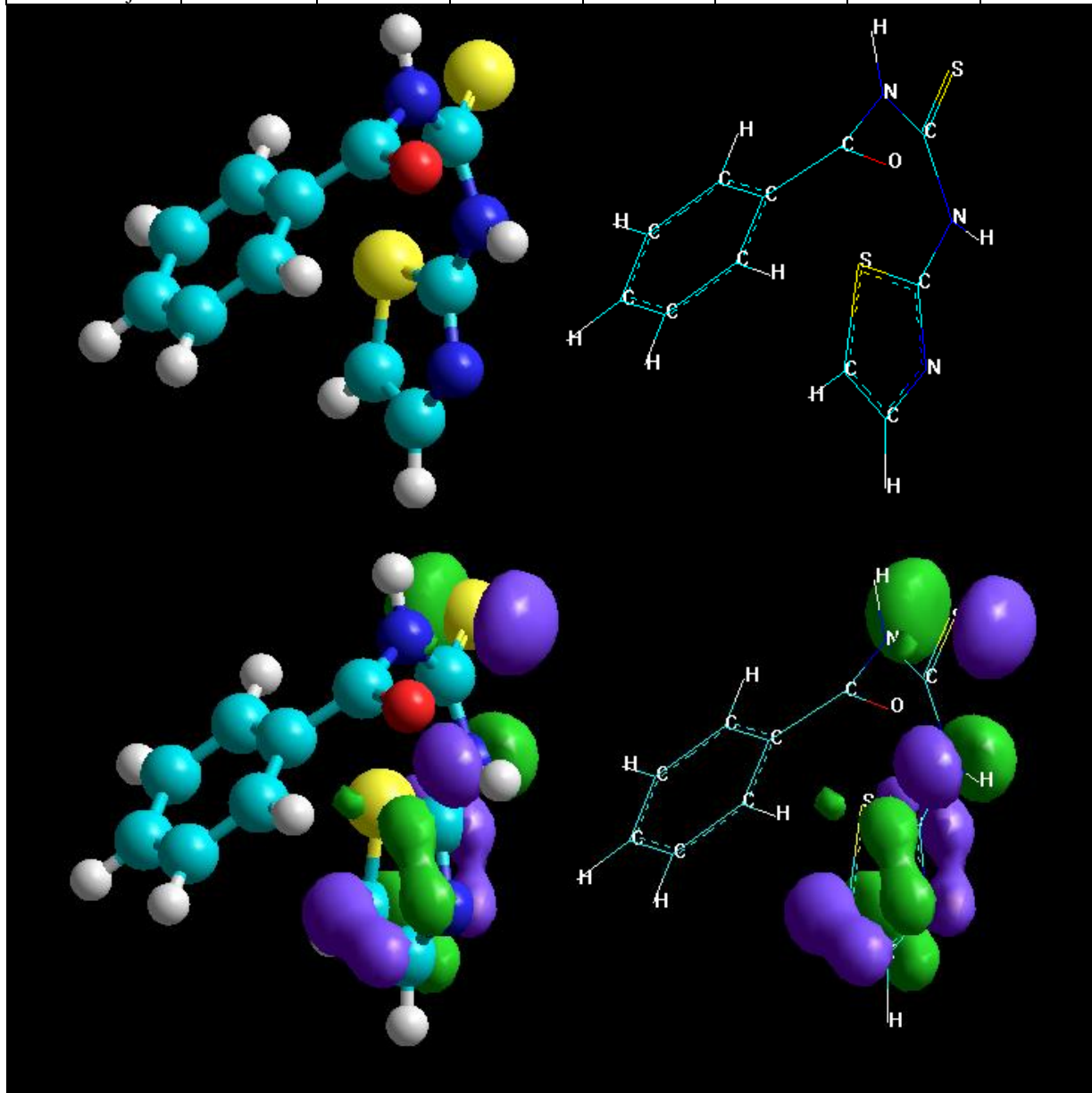
$\log P$	$R_f [\text{Å}^3]$	$\alpha [\text{Å}^3]$	$M [u]$
5.45	69.44	29.34	263.33



Rys.2. Konformacja 1: po lewej widok typu „balls and cylinders”, po prawej typu „stics”; w dolnej części zostały zaznaczone orbitale HOMO/LUMO.

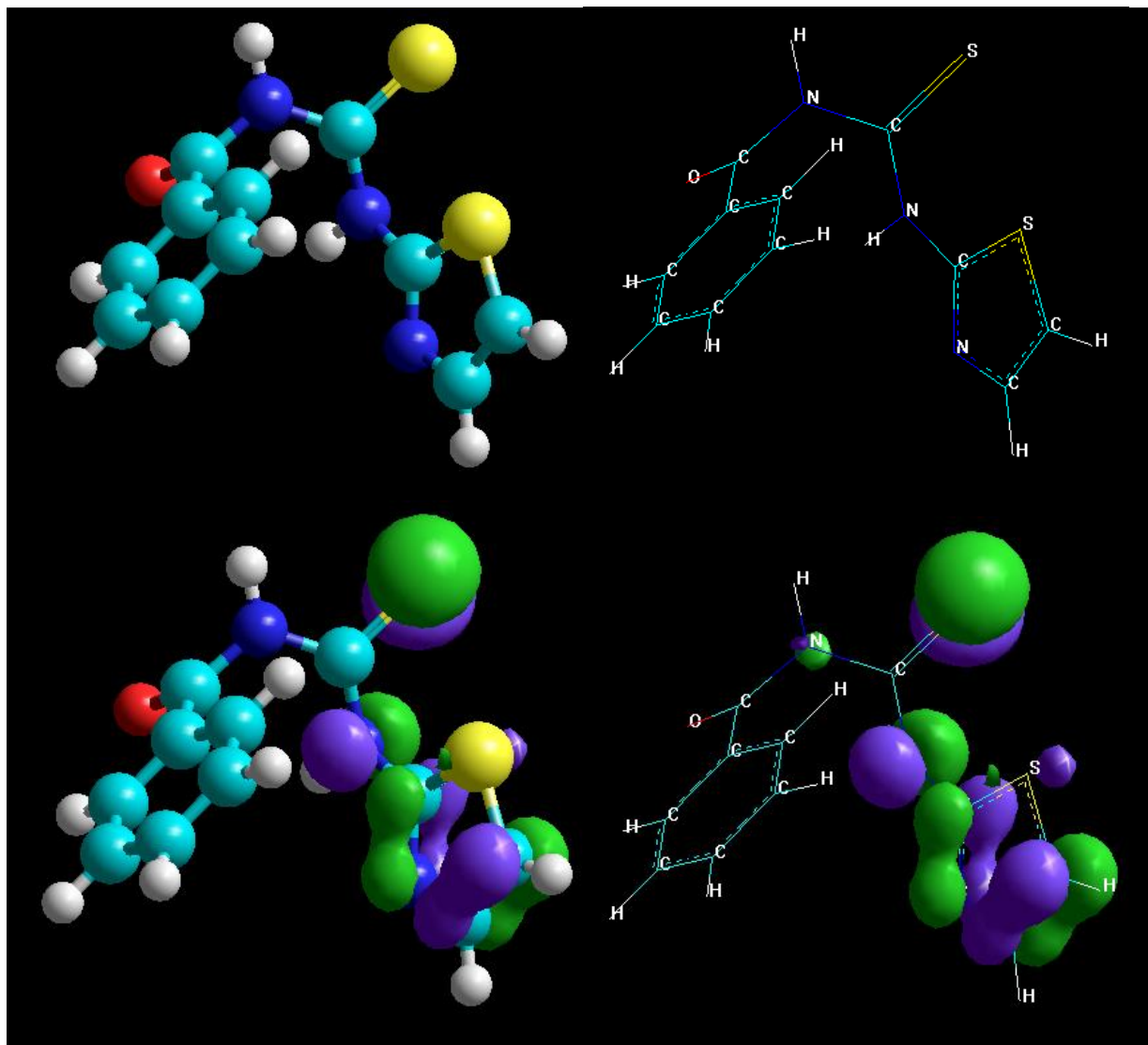
Tabela 2. Deskryptory związane z energią hydratacji i właściwościami elektronowymi cząsteczki

	HE [kcal/mol]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	HLG [eV]	$\eta$ [eV]	X [eV]	$\mu$ [D]
Konformacja01	-11.19	-9.023	-1.947	-7.076	3.5380	5.4850	5.880
Konformacja02	-11.12	-9.023	-1.946	-7.077	3.5385	5.4845	5.821
Konformacja03	-11.34	-9.026	-1.932	-7.094	3.5470	5.4790	6.016
Konformacja04	-10.98	-9.071	-1.948	-7.123	3.5615	5.5095	5.679
Konformacja05	-11.45	-9.027	-1.928	-7.099	3.5495	5.4775	5.923
Konformacja06	-11.19	-8.992	-1.948	-7.044	3.5220	5.4700	5.718
Konformacja07	-11.66	-8.950	-1.926	-7.024	3.5120	5.4380	6.065
Konformacja08	-11.25	-9.045	-1.951	-7.094	3.5470	5.4980	5.941
Konformacja09	-10.96	-9.013	-1.953	-7.060	3.5300	5.4830	5.538
Konformacja10	-11.91	-8.926	-1.710	-7.216	3.6080	5.3180	7.151
Konformacja11	-11.92	-8.924	-1.714	-7.21	3.6050	5.3190	7.189



Rys.3. Konformacja 2: po lewej widok typu „balls and cylinders”, po prawej typu „stics”; w dolnej części zostały zaznaczone orbitale HOMO/LUMO.





Rys.4. Konformacja 3: po lewej widok typu „balls and cylinders”, po prawej typu „stics”; w dolnej części zostały zaznaczone orbitale HOMO/LUMO.

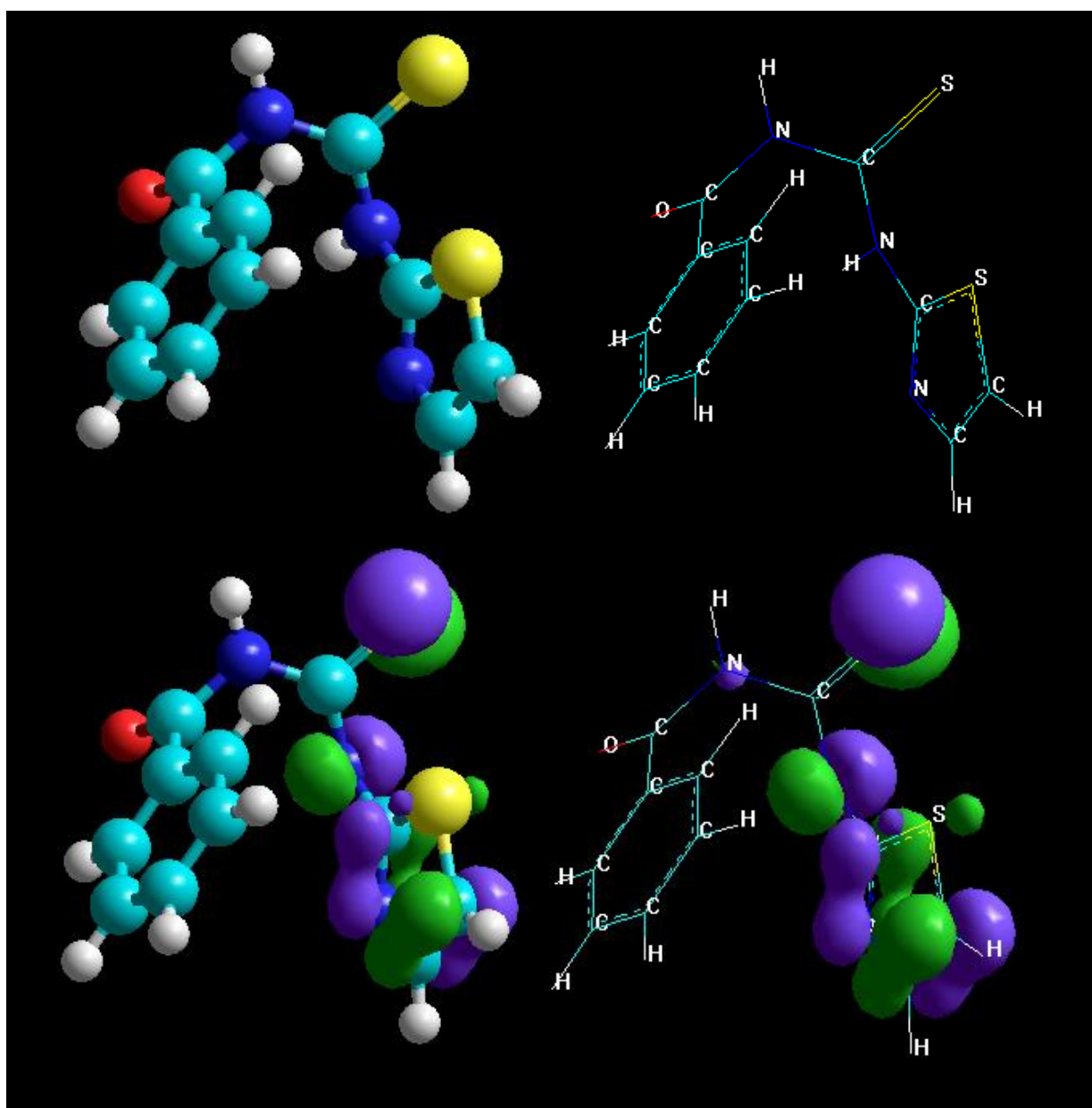
Tabela 3. Deskryptory związane z energią cząsteczki i ciepłem tworzenia

	$E_T$ [kcal/mol]	$E_B$ [kcal/mol]	$E_E$ [kcal/mol]	$I_{C-C}$ [kcal/mol]	HF [kcal/mol]
Konformacja01	-59727.9380	-2760.83399	-382159.842	322431.9037	119.2330129
Konformacja02	-59727.2450	-2760.14100	-383058.060	323330.8152	119.9260035
Konformacja03	-59729.3991	-2762.29511	-379891.358	320161.9588	117.7718939
Konformacja04	-59727.0205	-2759.91646	-385120.403	325393.3830	120.1505436
Konformacja05	-59729.8356	-2762.73159	-379452.209	319722.3734	117.3354067
Konformacja06	-59726.5904	-2759.48642	-382358.977	322632.3865	120.5805847
Konformacja07	-59729.5824	-2762.47840	-376954.946	317225.3635	117.5885918
Konformacja08	-59729.8002	-2762.69621	-380679.702	320949.9018	117.3707922
Konformacja09	-59724.5385	-2757.43445	-385407.503	325682.9644	122.6325535
Konformacja10	-59734.1587	-2767.05464	-369549.307	309815.1485	113.0123571
Konformacja11	-59734.1284	-2767.02437	-369361.223	309627.0943	113.0426284



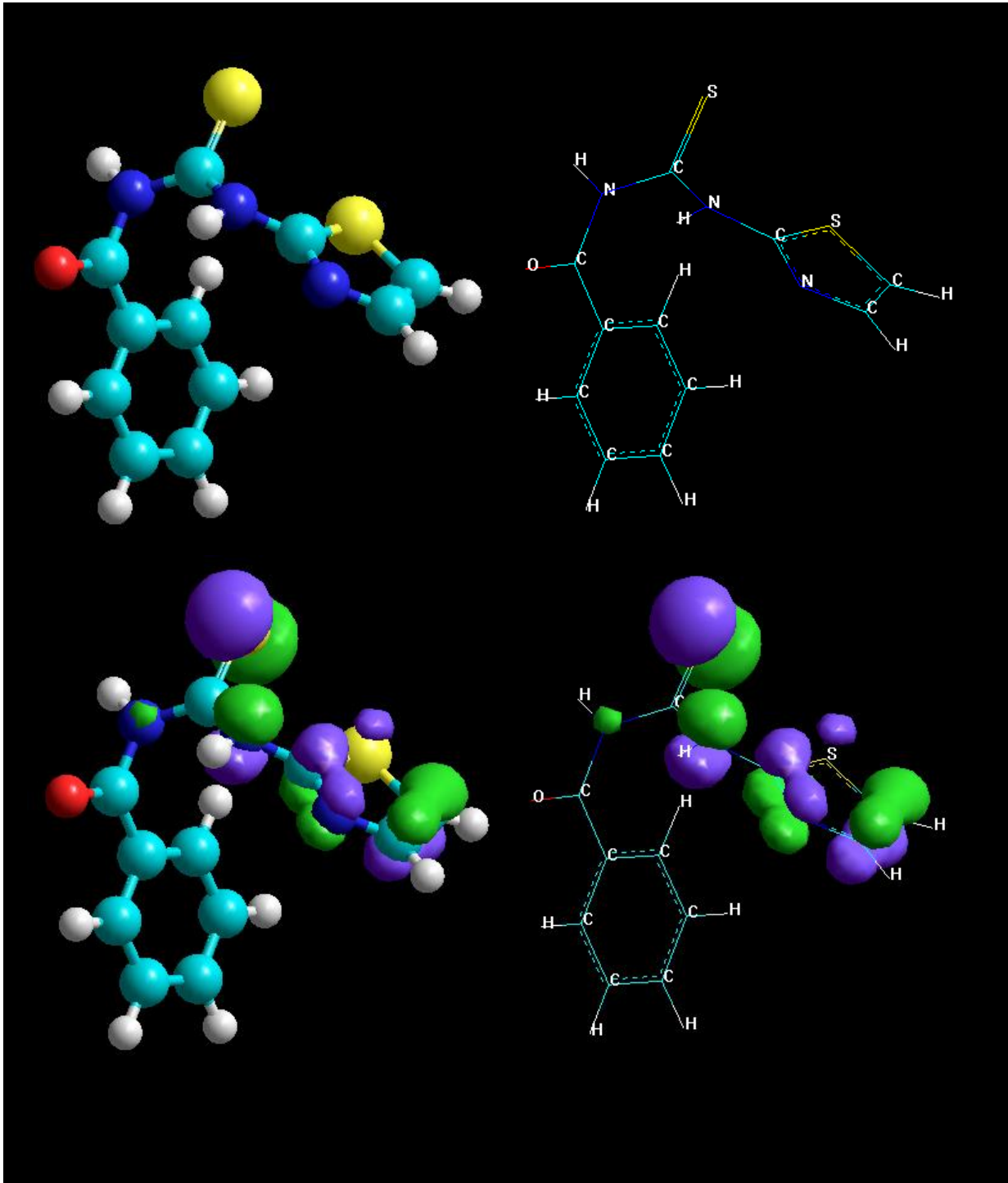
Tabela 4. Deskryptory związane z objętością i powierzchnią cząsteczki.

	V [ $\text{\AA}^3$ ]	SAg [ $\text{\AA}^2$ ]	SA [ $\text{\AA}^2$ ]
<b>Konformacja01</b>	707.90	429.36	323.53
<b>Konformacja02</b>	707.08	427.27	319.8
<b>Konformacja03</b>	711.31	435.32	333.32
<b>Konformacja04</b>	701.71	421.46	312.23
<b>Konformacja05</b>	711.6	430.58	335.53
<b>Konformacja06</b>	709.52	424.98	321.67
<b>Konformacja07</b>	715.47	440.80	345.41
<b>Konformacja08</b>	708.00	426.97	329.93
<b>Konformacja09</b>	701.16	422.91	309.70
<b>Konformacja10</b>	721.96	454.04	369.09
<b>Konformacja11</b>	723.22	453.05	369.52

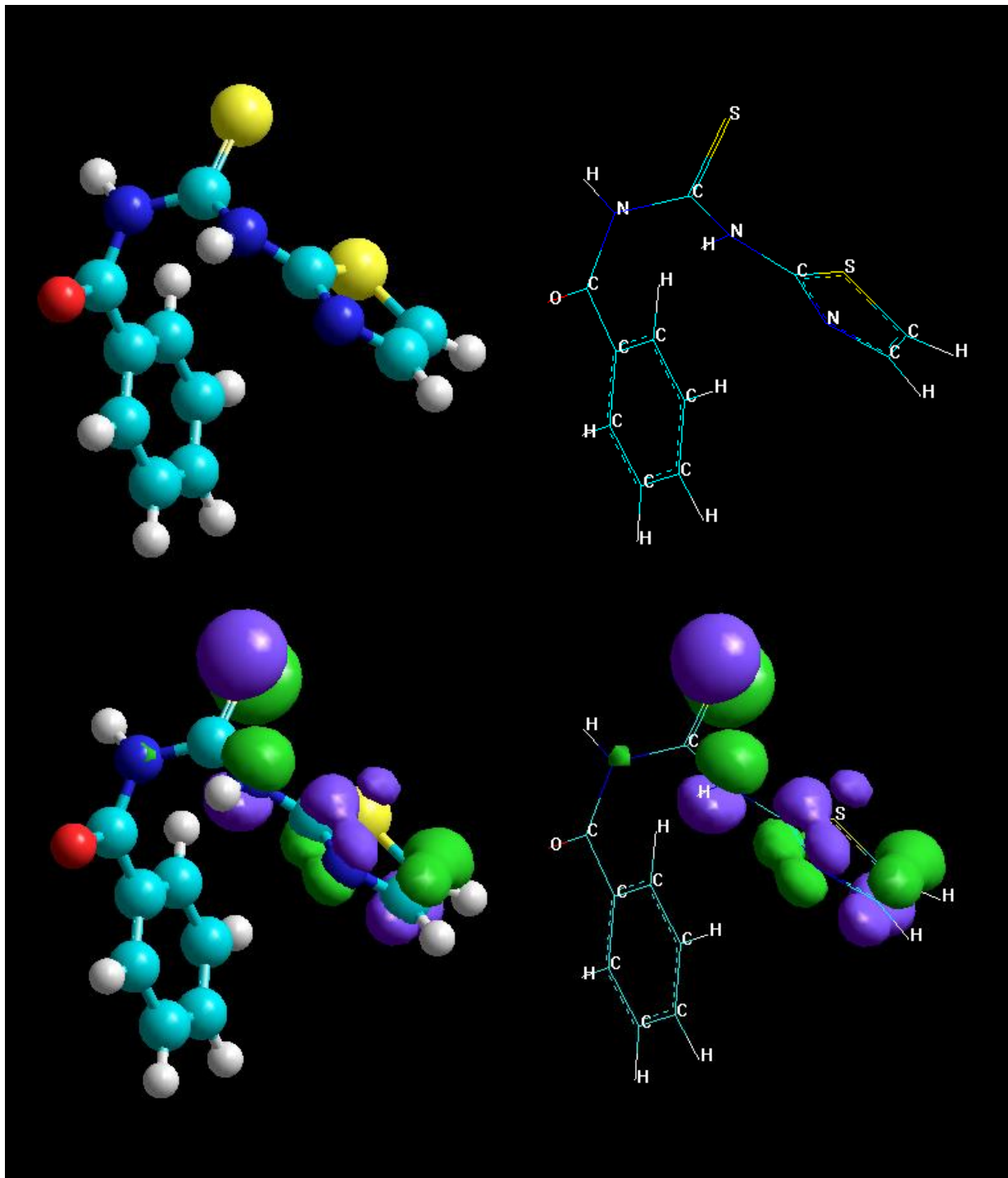


Rys.5. Konformacja 4: po lewej widok typu „balls and cylinders”, po prawej typu „sticks”; w dolnej części zostały zaznaczone orbitale HOMO/LUMO.

Konformacja 4 cechuje się drugą z kolei najmniejszą objętością cząsteczki, najmniejszą powierzchnią (SAG), drugą najmniejszą powierzchnią (SA), drugą najwyższą energią hydratacji, najniższym poziomem HOMO. Elektryczność w skali Mullikena dla tej konformacji jest największa. Energia elektronowa jest druga z kolei najmniejsza, a energia oddziaływania rdzeń- rdzeń jest druga z kolei największa. Moment dipolowy cząsteczki przyjmuje drugą z kolei najmniejszą wartość.



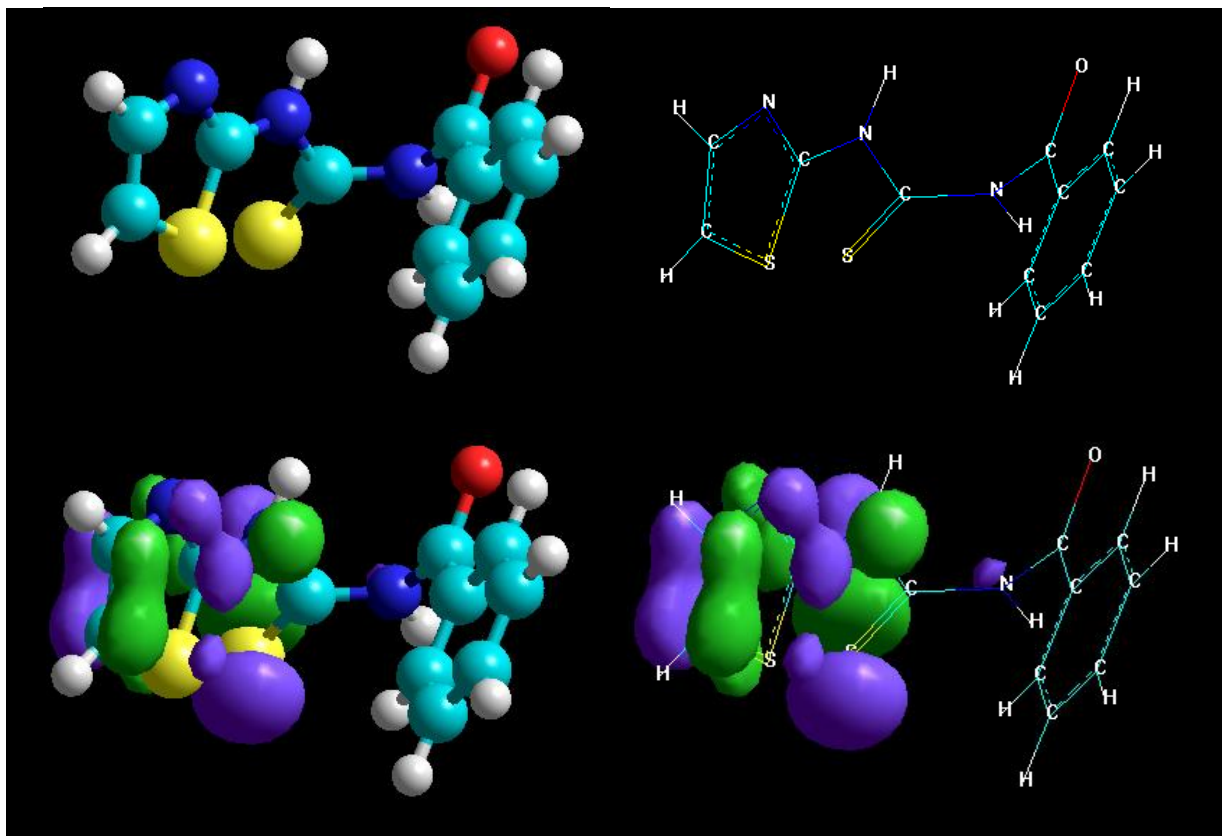
Rys.6. Konformacja 5: po lewej widok typu „balls and cylinders”, po prawej typu „sticks”; w dolnej części zostały zaznaczone orbitale HOMO/LUMO.



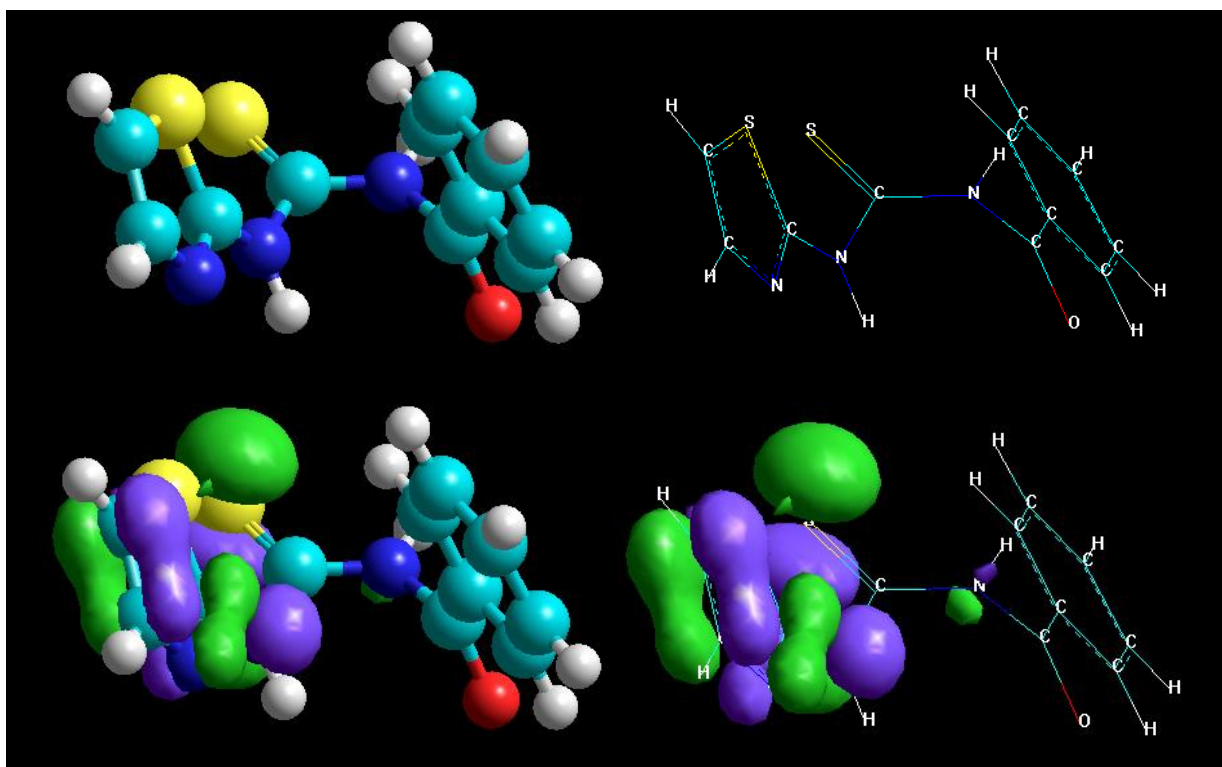
Rys.7. Konformacja 6: po lewej widok typu „balls and cylinders”, po prawej typu „sticks”; w dolnej części zostały zaznaczone orbitale HOMO/LUMO.

Dla konformacji 6 bezwzględna różnica poziomów HOMO i LUMO oraz twardość jest druga z kolei najmniejsza. Energia całkowita cząsteczki i energia wiązań jest druga z kolei największa. Ciepło tworzenia tej konformacji przyjmuje drugą z kolei największą wartość.

Dla konformacji 7 bezwzględna różnica poziomów HOMO i LUMO oraz twardość jest najmniejsza.



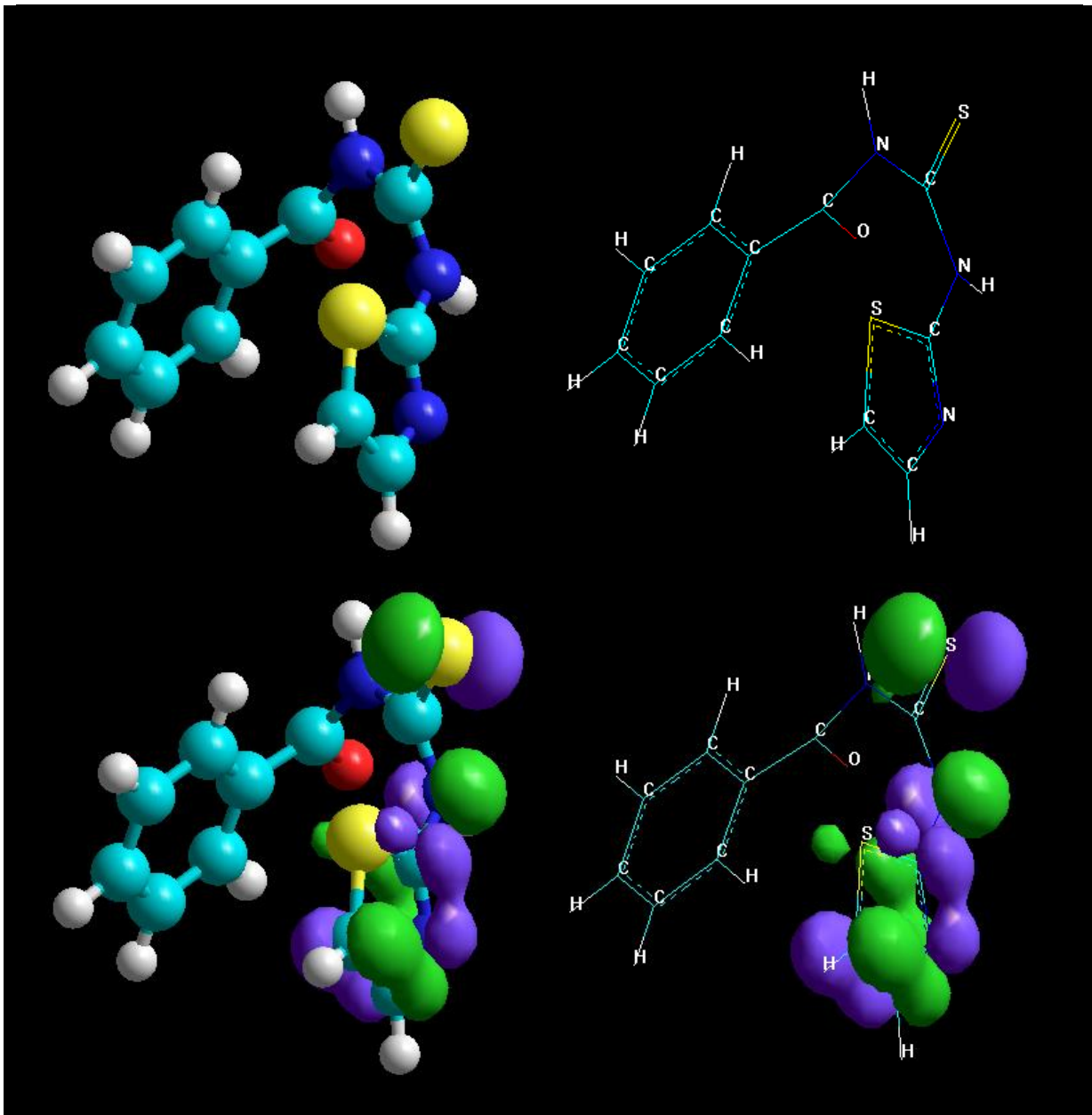
Rys.8. Konformacja 7: po lewej widok typu „balls and cylinders”, po prawej typu „sticks”; w dolnej części zostały zaznaczone orbitale HOMO/LUMO.



Rys.9. Konformacja 8: po lewej widok typu „balls and cylinders”, po prawej typu „sticks”; w dolnej części zostały zaznaczone orbitale HOMO/LUMO.

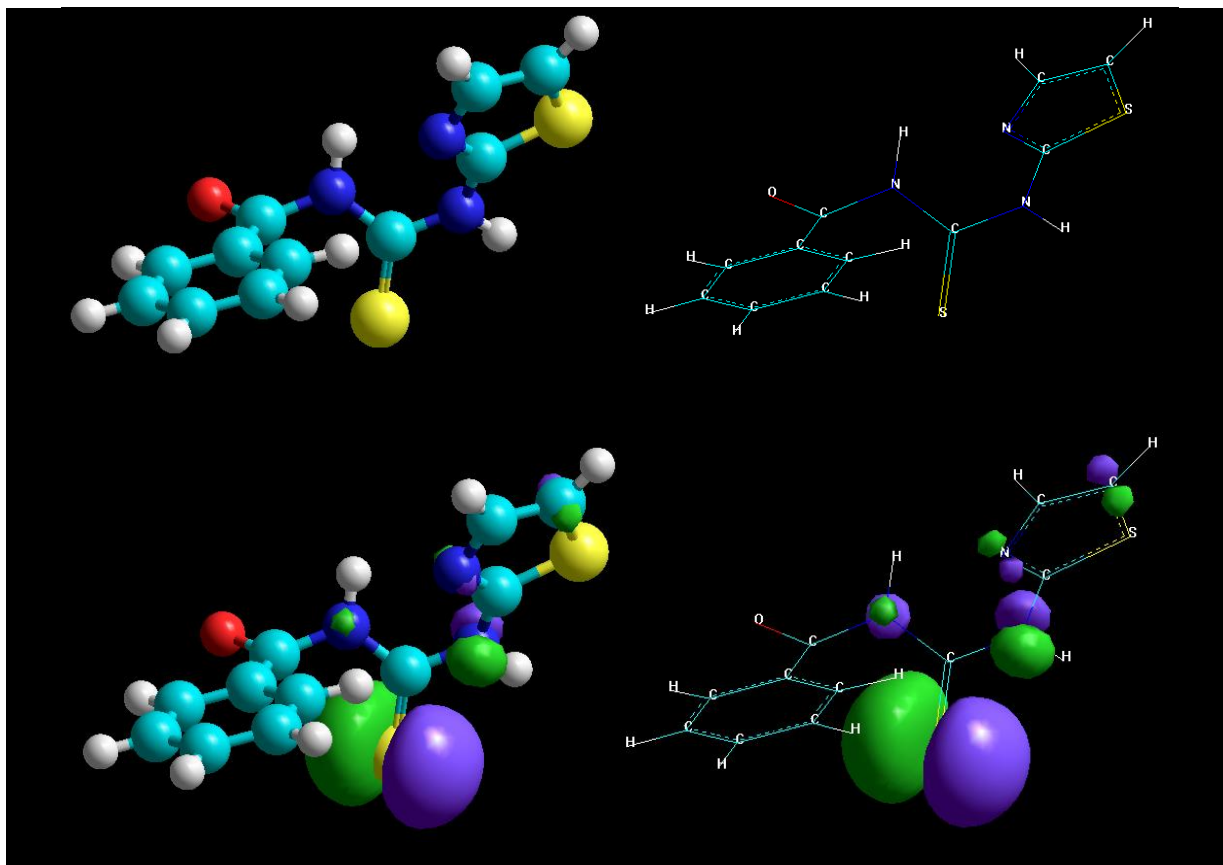


Konformacja 8 cechuje się drugim najniższym poziomem HOMO, drugim najniższym poziomem LUMO. Elektryczność w skali Mullikena dla tej konformacji jest druga z kolei największa.

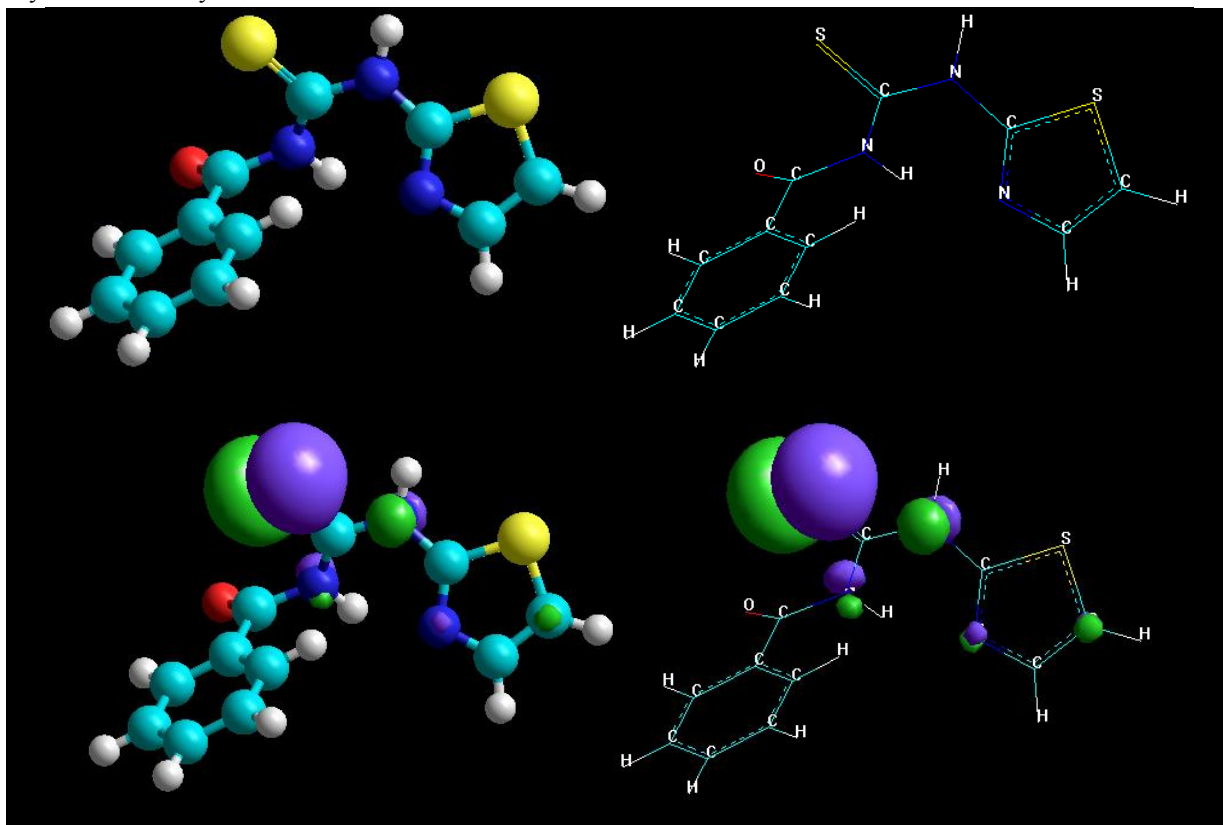


Rys.10. Konformacja 9: po lewej widok typu „balls and cylinders”, po prawej typu „sticks”; w dolnej części zostały zaznaczone orbitale HOMO/LUMO.

Konformacja 9 cechuje się najmniejszą objętością cząsteczki, drugą z kolei najmniejszą powierzchnią (SAG), najmniejszą powierzchnią (SA), najwyższą energią hydratacji, najniższym poziomem LUMO. Energia całkowita cząsteczki i energia wiązań jest największa. Energia elektronowa jest najmniejsza, a energia oddziaływania rdzeń- rdzeń jest największa. Moment dipolowy cząsteczki przyjmuje najmniejszą wartość. Ciepło tworzenia tej konformacji przyjmuje największą wartość.



Rys.11. Konformacja 10; po lewej widok typu „balls and cylinders” po prawej typu „sticks”; na dolnych rysunkach zostały zaznaczone orbitale HOMO/LUMO.



Rys.12. Konformacja 11; po lewej widok typu „balls and cylinders” po prawej typu „sticks”; na dolnych rysunkach zostały zaznaczone orbitale HOMO/LUMO.



Konformacja 10 cechuje się drugą z kolei największą objętością cząsteczki, największą powierzchnią (S<sub>Ag</sub>), drugą z kolei największą powierzchnią (S<sub>A</sub>), drugą z kolei najniższą energią hydratacji, drugim najniższym poziomem HOMO i najwyższym poziomem LUMO. Bezwzględna różnica poziomów HOMO i LUMO, oraz twardość jest dla tej konformacji największa. Elektryczność w skali Mullikena, podobnie jak energia całkowita cząsteczki i energia wiązań jest najmniejsza. Energia elektronowa jest druga z kolei największa, a energia oddziaływania rdzeń- rdzeń druga z kolei najmniejsza. Moment dipolowy cząsteczki przyjmuje drugą z kolei największą wartość. Ciepło tworzenia tej konformacji przyjmuje najmniejszą wartość.

Konformacja 11 cechuje się największą objętością cząsteczki, drugą z kolei największą powierzchnią (S<sub>Ag</sub>), największą powierzchnią (S<sub>A</sub>), najniższą energią hydratacji, najniższym poziomem HOMO, drugim najwyższym poziomem LUMO. Bezwzględna różnica poziomów HOMO i LUMO, oraz twardość dla tej konformacji jest druga z kolei największa. Elektryczność w skali Mullikena, podobnie jak energia całkowita cząsteczki i energia wiązań jest druga z kolei najmniejsza. Energia elektronowa jest największa, a energia oddziaływania rdzeń-rdzeń najmniejsza. Moment dipolowy cząsteczki przyjmuje największą wartość. Ciepło tworzenia tej konformacji przyjmuje drugą z kolei najmniejszą wartość.

## PODSUMOWANIE

Aktywność biologiczna może w dużej mierze zależeć od konkretnej struktury przestrzennej cząsteczek danej substancji. Przeprowadzone rozważania teoretyczne dopiero po weryfikacji poprzez badania krystalograficzne mogą wskazać, która z wyżej wymienionych konformacji zostanie otrzymana w wyniku konkretnej reakcji chemicznej. Wyznaczone w ramach niniejszej pracy deskryptory charakteryzujące właściwości elektronowe mogą wskazać te konformacje, które wykazują aktywność przeciwbakteryjną, jednak weryfikacja tej tezy wymaga przeprowadzenia badań laboratoryjnych.

## LITERATURA

1. Weis-Gradzińska W., "Dlaczego lek nie działa?", *Postępy farmacji 1*, (2012),4-7;
2. Kuśmierz E., "Synteza i badanie zależności pomiędzy strukturą a aktywnością w grupie pochodnych kwasów karboksylowych: mrówkowego, octowego, benzoowego i difenylloctowego", *Rozprawa doktorska*, 2013
3. Palkar M, Noolvi M, Sankangoud R, Maddi V, Gadad A, Nargund LVG, "Synthesis and antibacterial activity of a novel series of 2,3-diaryl substituted imidazo(2,1-b)-benzothiazole derivatives", *Arch Pharm Chem Life Sci.* (2010); 343: 353-359
4. Kanehisa M., Goto S., "KEGG: Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes", *Nucleic Acids Research*, Volume 28, Issue 1,(2000) 27-30
5. HyperChem(TM), Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA
6. Jorgensen, W.L., Tirado-Rives, J. The OPLS potential functions for proteins. Energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. *J. Am. Chem. Soc.* 110:1657-1666, 1988
7. Bodor N., Gabanyi Z., Wong C., *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 3783 (1989)
8. Hasel W., Hendrickson T. F., Still W. C., *Tet. Comput. Meth.*, 1,103-116 (1988),
9. Still W. C., Tempczyk A., Hawley R. C., Hendrickson T., *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 6127-6129 (1990)



## ANALIZA JAKOŚCI DANYCH POCHODZĄCYCH Z SEKWENCJONOWANIA METODĄ SHOTGUN

Autor/Autorzy: Mateusz Garbulowski<sup>a</sup> Andrzej Polański<sup>a</sup>

Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Andrzej Polański

<sup>a</sup> Politechnika Śląska, Instytut Informatyki, ul. Akademicka 16, 44-100, Gliwice

Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki

Politechnika Śląska

e-mail: mateusz.garbulowski@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** sekwencjonowanie shotgun, analiza danych NGS, model sekwencjonowania, błędy w sekwencjonowaniu, jakość sekwencjonowania

Udoskonalenie metod sekwencjonowania doprowadziło do dużego rozpowszechnienia metody oraz pozwoliło w pełni zautomatyzować proces sekwencjonowania. W trakcie procesu sekwencjonowania powstają ogromne zbiory danych, które wymagają dalszemu przetwarzaniu oraz analizie. Nowoczesne techniki sekwencjonowania pozwalają na pozyskiwanie coraz dłuższych sekwencji DNA przy obniżonych kosztach ich produkcji, jednak ich odczyt niesie za sobą różnego rodzaju błędy. Badane aspekty zawarte w pracy skupiają się na problemie wpływu błędów na jakość procesu sekwencjonowania oraz przedstawiają analizę rzeczywistych surowych danych sekwencjonowania pod kątem tworzonych się błędów. W analizie założono jedynie wybrane sposoby przedstawienia danych. Analizy dokonano biorąc pod uwagę częstość występowania nukleotydów na danej pozycji sekwencji, zawartości par GC w sekwencjach oraz zawartości nierozpoznanych nukleotydów. Wykonana analiza pozwoliła w łatwy sposób pokazać jak błędy wpływają na proces sekwencjonowania oraz wskazać w jaki sposób możliwe jest wykrywanie pomyłek.

## THE QUALITY ANALYSIS OF SHOTGUN SEQUENCING DATA

**keywords:** shotgun sequencing, sequencing data, model of reads, reads error, reads quality

## 1. Wstęp

Sekwencjonowanie [1,4,5,6] jest powszechnie wykorzystywaną metodą służącą do odczytywania symboli nukleotydów zawartych w łańcuchu DNA. Wraz z rozwojem techniki, urządzenia służące do pozyskiwania sekwencji (sekwencjonatory) są przystosowywane do odczytu coraz większej ilości danych, a co za tym idzie tworzona jest co raz to większa ilość oprogramowania mająca na celu odczyt, analizę oraz przetwarzanie danych. Jako, że koszty sekwencjonowania z roku na rok maleją, naukowcy są w stanie odczytywać co raz więcej sekwencji, co czyni sekwencjonowanie bardzo często wykorzystywaną metodą. Tak duża ilość danych niesie za sobą duże prawdopodobieństwo wystąpienia błędów w odczytywanych sekwencjach.

Istnieją różne rodzaje błędów [8,10,12], które mogą pojawić się podczas sekwencjonowania, najbardziej powszechnym z nich jest substytucja czyli błędne odczytanie danego nukleotydu. Kolejnymi błędami może być odczytanie dodatkowego nukleotydu bądź jego brak w odczytanej sekwencji. Istnieje wiele narzędzi bioinformatycznych służących do naprawy i analizy błędów. W niniejszej pracy skupiono się na analizie błędów pod kątem stworzenia modelu tworzącego krótkie sekwencje i sprawdzanie jakości danych modelowych w porównaniu z rzeczywistymi wynikami jakości przykładowych zestawów danych pochodzących z eksperymentów sekwencjonowania.

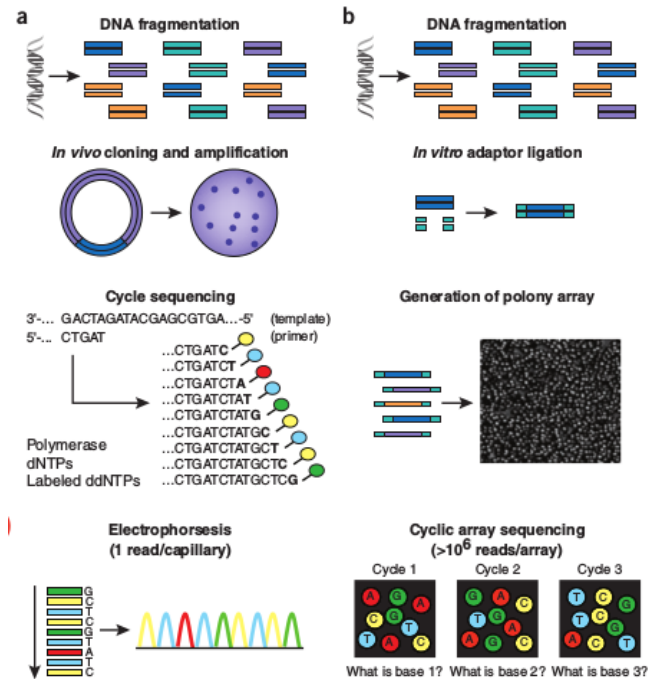
## 2. Metoda sekwencjonowania

Technika sekwencjonowania [4,6,7,9] sięga 1977 r. kiedy to uczoney Friedrich Sanger do odczytu nukleotydów użył fluorescencyjnie znakowanych zasad oraz elektroforezy. Odkrycie Sangera stanowi podwaliny współczesnych metod sekwencjonowania. Tego samego roku uczeni Allan Maxam oraz Walter Gilbert opracowali własną metodę sekwencjonowania opartą o modyfikowanie sekwencji DNA oraz hydrolizę. W roku 1995 został po raz pierwszy odczytany cały genom organizmu bakteryjnego (*H. Influenzae*) z kolei w roku 2001 pozyskano informację na temat całego ludzkiego genomu. Ostatnie lata przyniosły za sobą rozwój w pełni zautomatyzowanych technik sekwencjonowania, co znacząco pozwoliło obniżyć koszty i upowszechnić tę metodę.

Istnieje obecnie wiele firm (platform) sekwencjonujących [6,9]. Najczęściej opisywane z nich to Solexa (używana na platformie Illumina), sekwencjonowanie 454 (platformy 454 oraz Roche) oraz platforma SOLiD. Pomimo występowania różnic w działaniu wyżej wymienionych urządzeń, istnieje kilka etapów bardzo podobnych do siebie dla wszystkich metod. Wspólnym wstępnym etapem jest przygotowanie biblioteki sekwencji, którą uzyskuje się poprzez losowy podział badanego DNA. Podobieństwo wykazuje również przebieg reakcji PCR oraz ostateczne odczytanie obrazu sekwencji.

Na poniższym schemacie [6] (Rysunek.1) przedstawiono przebieg klasycznej wysokoprzepustowej metody sekwencjonowania *shotgun* stworzonej przez Sangera (a) oraz nowoczesnych metod sekwencjonowania (ang. NGS - Next Generation Sequencing) przedstawiony w prawej części schematu (b). Dla pierwszej metody [6] (a) po fragmentacji DNA jest ono powielane jako wektor plazmidowy oraz używane do transformacji organizmu *E. Coli*. Dla każdego cyklu, DNA plazmidowe kolonii bakterii jest pobierane i powstają fluorescencyjnie znakowane sekwencje DNA, które następnie separuje się w wyniku reakcji elektroforezy i odczytuje poprzez odpowiedni czujnik poszczególne nukleotydy. Dla nowych technik sekwencjonowania [6] (b) po fragmentacji materiału DNA, krótkie (znane) sekwencje adaptorów są przytwierdzone do pociętego DNA, a następnie tworzy się macierz na której przytwierdzone zostają zbiory milionów krótkich sekwencji. Ostatnim etapem jest detekcja oznakowanych sekwencji w celu odczytania poszczególnych nukleotydów.

Nowoczesne podejście do sekwencjonowania [5,6,7] niesie za sobą wiele zalet. Oparte na stosowaniu macierzy metody pozwalają prowadzić wiele procesów sekwencjonowania w równoległym czasie. Udoskonalenia metody oraz odpowiednie stosowanie odczynników biochemicznych pozwoliło na obniżenie kosztów używania metody sekwencjonowania, przez co staje się ona coraz częściej stosowaną metodą. Istnieje jednak kilka wad, które można ująć w postaci mniejszej długości pofragmentowanych odcinków DNA w stosunku do klasycznej metody Sangera oraz jak się okazuje [6] dokładność odczytu zasad w fazie detekcji oznakowanych nukleotydów jest 10 krotnie mniejsza, niż w przypadku klasycznej metody Sangera.



Rysunek.1 Porównanie klasycznej metody Sangera oraz nowoczesnych metod sekwencjonowania [6]

Ogólny schemat sekwencjonowania, który pokazuje istotę jego działania można zawrzeć na prostym obrazie (Rysunek.2), w którym po fragmentacji DNA oraz odczytaniu fragmentów nakłada się je na siebie dopasowując końcami, tak aby odtworzyć jedną ciągłą sekwencję wyjściową. Na poniższym schemacie można wyróżnić kilka obowiązujących pojęć [1,2,7] takich jak *read* – krótka sekwencja pochodząca od pofragmentowanego wejściowego DNA, *contig* – ciągła sekwencja aminokwasów utworzona poprzez nałożenie się na siebie *read*'ów oraz *gap* czyli miejsce w którym wystąpiła przerw poprzez nienakładające się na siebie sekwencje *read*'ów. Jeśli chodzi o główne parametry [1,2,7] metody wyróżnia się tutaj długość genomu –  $G$  (wyrażona w ilości zasad nukleotydowych), ilość *read*'ów –  $N$  oraz ich długość –  $L$  (wyrażona w ilości zasad nukleotydowych). Najbardziej pożądanym ustawieniem parametrów sekwencjonowania jest uzyskanie takiej dokładności metody, aby zapewnić odpowiednią ilość *read*'ów oraz ich długość, by wystarczyły one na odtworzenie pełnej sekwencji nukleotydowej (zawierającej jak najmniejszą ilość przerw).



Rysunek.2 Sekwencjonowanie metodą *shotgun* [4]

Niedostateczna ilość i długość *read'ów* może skutkować powstawaniem przerw pomiędzy *contig'ami*. Tworzenie się przerw może być również wynikiem powstawania błędów podczas sekwencjonowania oraz dalszej obróbki danych, których opis przedstawiono w rozdziale kolejnym.

### 3. Błędy w sekwencjonowaniu

W wyniku procesu sekwencjonowania tworzą się ogromne zbiory danych, które niosą za sobą różnego rodzaju błędy. Za główne typy błędów [8,10,11,12] można uznać błędnie odczytane zasady - substytucje, brakujące miejsca - delecje (nie odczytane zasady) oraz dodane zasady nie występujące na danym miejscu - addycje. Badania wykazują [10], iż na platformie Solexa/Illumina występuje więcej substytucji, niż delecji, z kolei na platformie Roche/454 występuje efekt odwrotny - występuje tutaj więcej delecji niż substytucji.

Uważa się [12], iż większość typów błędów występuje w regionach bogatych w zasady GC, dlatego też wyświetla się histogram zawartości par GC w *read'ach*. Badania [14] wskazują również na silne powiązanie ze sobą ścieżki pokrycia oraz regionów zawierających pary GC. Jak wykazują niektóre eksperymenty [13], miejsca w których lokalnie obniża się pokrycie genomu wykazują zwiększoną ilość błędów. W modelowym przykładzie oczekiwane jest uzyskanie równomiernego rozkładu GC wraz z maksymalnym punktem równym średniej zawartości GC w danej sekwencji DNA.

W celu analizy danych z sekwencjonowania [16,17] dokonuje się różnego typu analizy, w tej pracy skupiono się jedynie na niektórych jej aspektach. Badanie pod kątem zawartości zasad na danej pozycji *read'u* pozwala stwierdzić jak duże odchylenia występują pomiędzy nimi. Jako, że zbiór zasad w danym miejscu sekwencji *read'u* jest zupełnie losowy, przebiegi takiego wykresu dla poszczególnych zasad nie powinny od siebie odbiegać, a wręcz być liniowymi zależnościami. Wszelkiego odchylenia mogą świadczyć o występujących błędach, a znaczące odchylenia na początkach i końcach sekwencji świadczą o obecności doczepianych podczas eksperymentu sekwencjach znaczników. Podczas gdy urządzenie sekwencjonujące nie jest w stanie stwierdzić, która z zasad występuje na konkretnym miejscu wstawiany jest symbol N. Taki symbol, może być łatwo wychwycony i przedstawiony na wykresie częstości występowania, co może również dać dobry wgląd na jakość danego eksperymentu.

### 4. Model sekwencjonowania

Stworzony model opiera się na zasadach rzeczywistej metody sekwencjonowania [1,6,7] oraz założeniach teorii Landera-Watermana [2,3]. Na wstępie istnieje możliwość pobrania pliku sekwencji w formacie .FASTA. Kolejnym etapem jest dobór parametrów takich jak ilość *read'ów* ( $N$ ), długość *read'ów* ( $L$ ) czy długość całego odcinka genomu ( $G$ ). Dzięki tym trzem parametrom jesteśmy w stanie dobrać ścieżkę pokrycia dla genomu. Następnie DNA jest dzielone na fragmenty losowo na całej podanej długości i tworzą się macierze sekwencji nukleotydowej *read'ów* oraz ich pozycje. Mając dane pozycje *read'ów*, model jest stanie w prosty sposób odtworzyć ciągle sekwencje zachodzących na siebie *read'ów* oraz obliczyć liczbę przerw występujących pomiędzy ciągłymi sekwencjami. W algorytmie można również zadać parametr błędu, który jest frakcją *read'ów* (wyrażoną w procentach) zawierających błąd, który powoduje powstanie przerwy pomiędzy ciągłymi sekwencjami. Wykorzystywany algorytm jest powtarzany wielokrotnie by uzyskać dokładny przebieg. Wynik przedstawiany jest, jako zależność ilości powstałych *contig'ów* od ścieżki pokrycia. Ścieżką pokrycia [1] nazywa się prawdopodobieństwo rozłożenia wszystkich zasad zawartych w *read'ach* na całą długością badanego DNA:

$$a = \frac{NL}{G} \quad [1] \quad (1)$$

Sam ogólny model błędów został stworzony w środowisku *Matlab*, jednak dla uzyskania wykresów prezentujących modele błędów przedstawiających ilości zasad w danym miejscu *read'a* oraz zawartość par GC kod został przepisany do środowiska R w oparciu o te same zasady. W środowisku R do odczytania pliku .FASTQ została użyta biblioteka *ShortRead* [19], a dokładnie jedna z jej funkcji *readFastq()*. By uzyskać



wykres częstości występowania zasad na danym miejscu iteracyjnie sprawdzano dany symbol oraz obliczano jego zawartość procentową w stosunku do całości. Przy tworzeniu wykresów zawierających ilości par GC obliczano ich częstość w odniesieniu do długości całego *read*'u.

## 5. Dane eksperymentalne

Pobrane dane pochodzą z europejskiego archiwum sekwencji nukleotydowych (European Nucleotide Archive - ENA) [16]. Archiwum to zawiera w sobie trzy bazy danych: SRA (Sequence Read Archive), Trace Archive oraz EMBL-Bank. Dane do przeprowadzenia obliczeń eksperymentalnych pobrano tak aby rozpatrzyć różne przypadki. Repozytorium z którego pobrano publicznie dostępne dane znajduje się pod adresem <ftp://ftp.sra.ebi.ac.uk/vol1/fastq/>. Baza danych zawiera surowe dane z sekwencjonowania zawarte w formacie plików .FASTQ [15]. Wszystkie z przetestowanych danych zostały wykonane za pomocą platformy Solexa/Illumina.

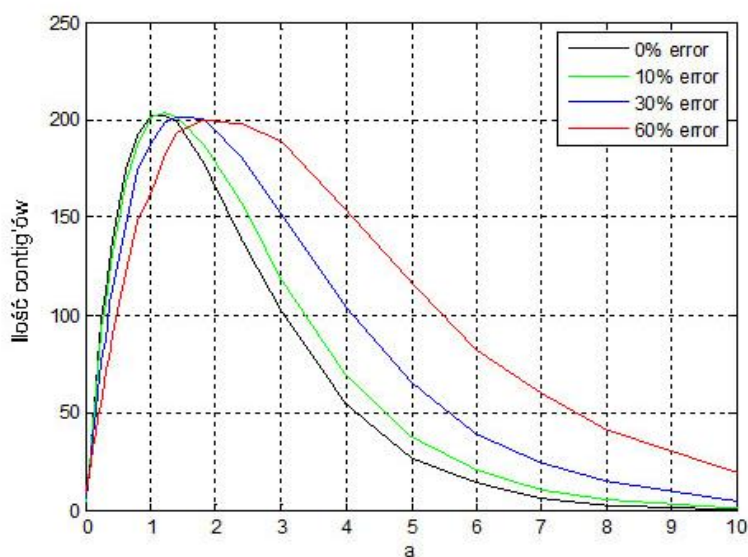
Poniżej przedstawiono przykład zapisanej w formacie .FASTQ [15] pojedynczej sekwencji *read*'u. W pierwszej linii poprzedzonej znakiem „@” znajdują się symbole identyfikujące daną sekwencję oraz opcjonalnie informacja o długości sekwencji. W drugiej linii zawarta jest informacja na temat odczytanych nukleotydów sekwencji. Kolejna linijka rozpoczyna się znakiem „+” i zawiera zazwyczaj kopię pierwszej linijki bądź pusty znak „+”. Pusty znak „+” oznacza użycie narzędzia MAQ, które usuwa powtórzoną linijkę nie tracąc przy tym informacji, a znacząco obniżając wagę pliku. Ostatnia linijka zawiera symbole kodu ASCII świadczące o jakości danej sekwencji.

Poniżej przedstawiono przykładową sekwencją *read*'u pobrana z repozytorium SRA:

```
@KN-1066_NN11_5_92_1002_619 length=36
TGCAGCGCGGACCCTGCTGCGCCTGCGCCGCGCAG
+
IIIIIIIIIIAIII7BI<IIIIIEIII(7II%II
```

## 6. Wyniki

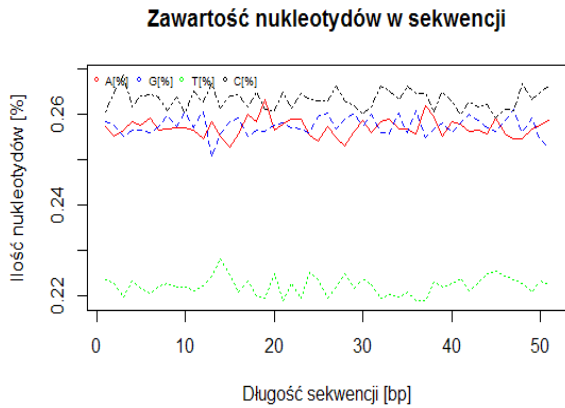
Poniżej przedstawiono wyniki modelowe oraz dla danych teoretycznych. Pierwszy z wykresów przedstawia stworzony w środowisku Matlab model sekwencjonowania *shotgun* w oparciu o frakcję błędnych sekwencji *read*'ów.



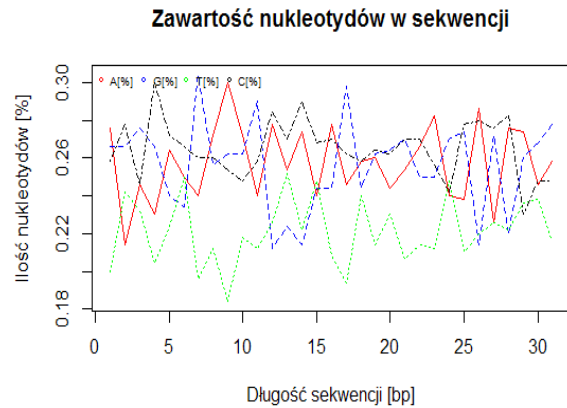
Wykres.1 Model błędny dla zależności ilości *contig*'ów od ścieżki pokrycia genomu.



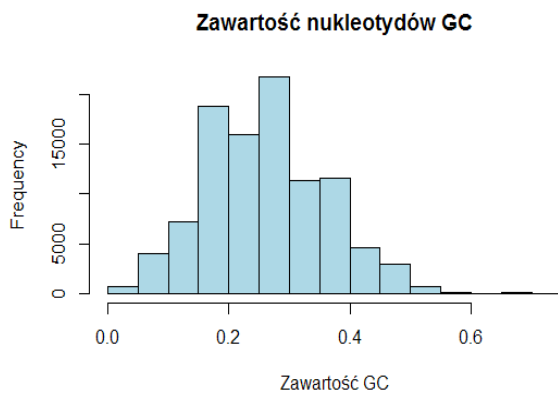
Poniższe wykresy pokazują dane modelowe stworzone w środowisku R. Pierwsza kolumna przedstawia wykresy dla wysokiego pokrycia genomu ( $a = 62$ ), a druga kolumna dla porównania niskiego pokrycia genomu ( $a = 0.4$ ). Wykres przedstawiający zawartość nierozpoznanych sekwencji przedstawiono w postaci jednego przebiegu, ponieważ był on taki sam dla wyżej wymienionych stopni pokrycia – model nie uwzględniał powstawania nierozpoznanych nukleotydów.



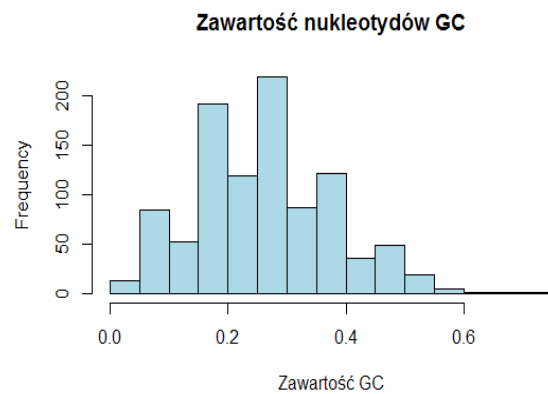
Wykres. 2a Zawartość nukleotydów w sekwencji *read*'u – dla danych modelowych.



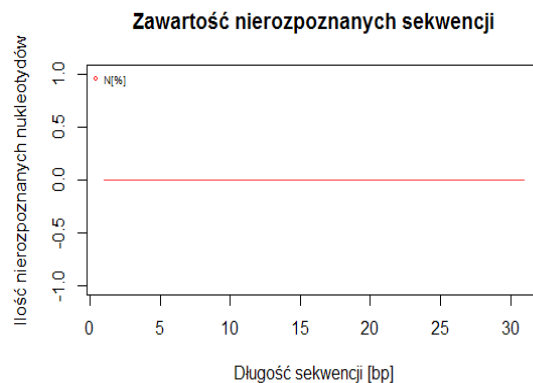
Wykres. 3a Zawartość nukleotydów w sekwencji *read*'u – dla danych modelowych



Wykres. 2b Zawartość par GC w sekwencji *read*'u – dla danych modelowych

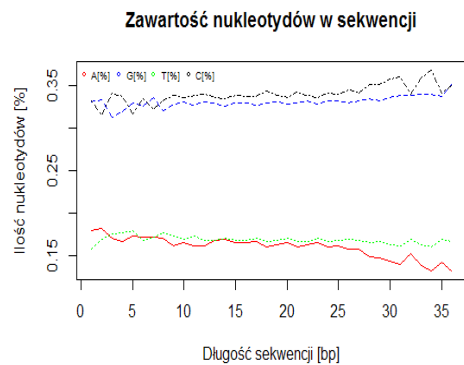


Wykres. 3b Zawartość par GC w sekwencji *read*'u – dla danych modelowych

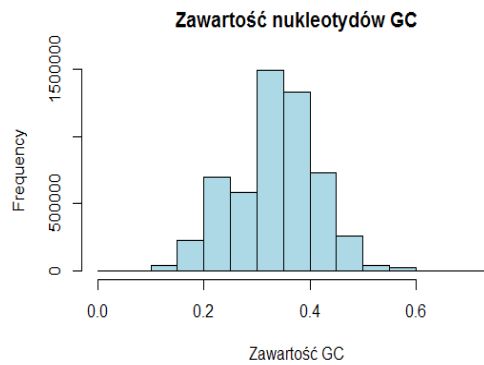


Wykres. 4 Zawartość nierozpoznanych sekwencji w *read*'ach – dla danych modelowych

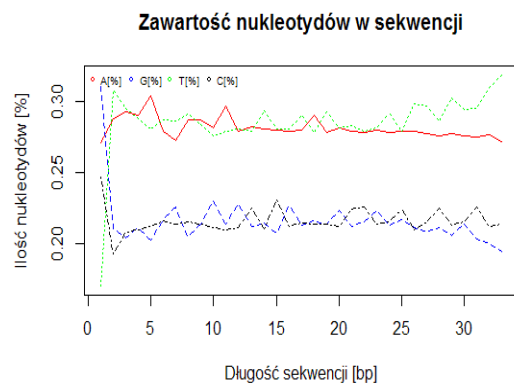
W ostatniej części wyników przedstawiono rezultaty uzyskane dla rzeczywistych danych dla trzech losowo wybranych przypadków.



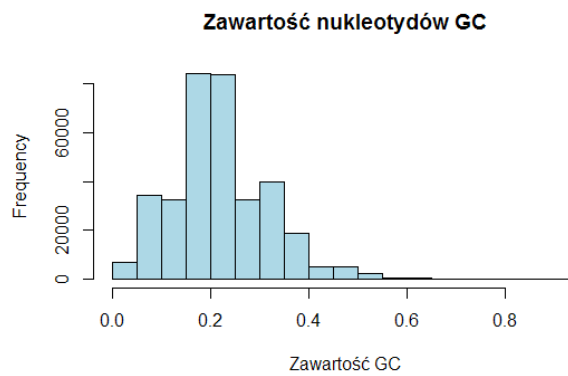
Wykres. 5a Zawartość nukleotydów w sekwencji *read'u* – dane nr 1.



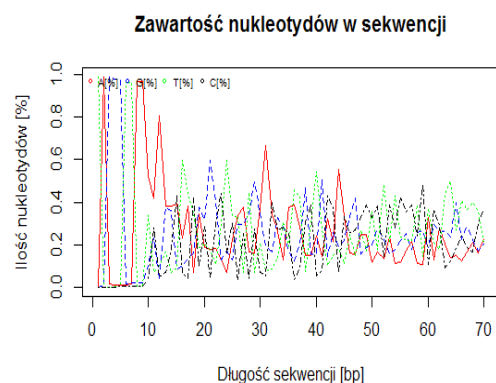
Wykres. 5b Zawartość par GC w sekwencji *read'u* – dane nr 1.



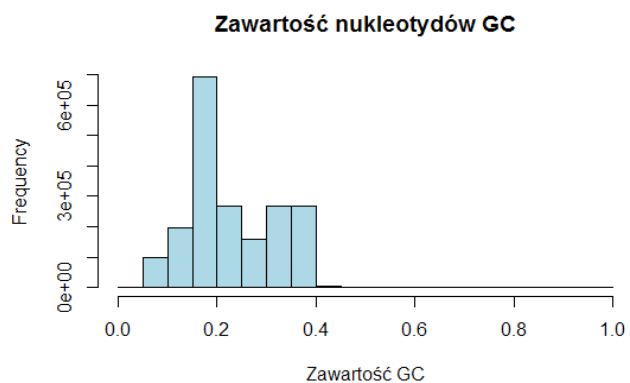
Wykres. 6a Zawartość nukleotydów w sekwencji *read'u* – dane nr 2.



Wykres. 6b Zawartość par GC w sekwencji *read'u* – dane nr 2.

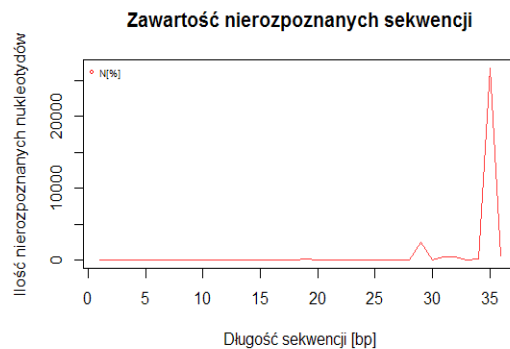


Wykres. 7a Zawartość nukleotydów w sekwencji *read'u* – dane nr 3.

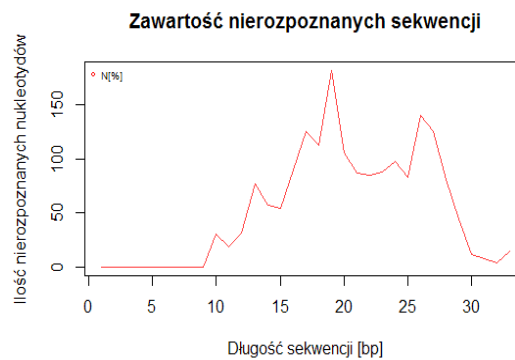


Wykres. 7b Zawartość par GC w sekwencji *read'u* – dane nr 3.

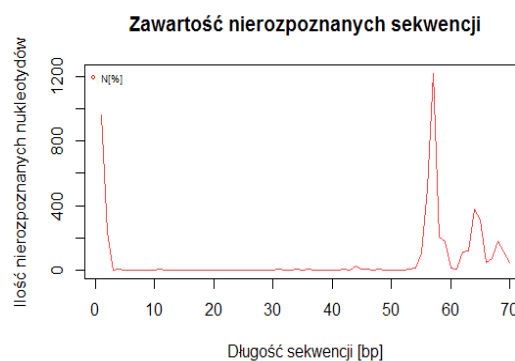
Kolejno dla tych samych trzech przypadków przedstawiono zawartość nierozpoznanych nukleotydów na danej pozycji.



Wykres. 5c Zawartość nierozpoznanych nukleotydów w sekwencji *read'ów* – dane nr 1



Wykres. 6c Zawartość nierozpoznanych nukleotydów w sekwencji *read'ów* – dane nr 2



Wykres. 7c Zawartość nierozpoznanych nukleotydów w sekwencji *read'ów* – dane nr 3.

## 7. Podsumowanie

Wykonana analiza pozwoliła spojrzeć na aspekt sekwencjonowania pod kątem tworzących się błędów. Stworzony model w dobry sposób pokazuje w jaki sposób zmienia się ilość otrzymywanych *contig'ów* wraz ze zwiększającą się ilością błędnych *read'ów*. Model taki może posłużyć do dopasowania danych rzeczywistych i łatwego obliczenia procentowej zawartości *read'ów* zawierających błędy. Wyniki uzyskane

za pomocą modelu pokazują, iż przy zwiększonej ilości błędów przebieg dłużej dochodzi do momentu uzyskiwania w pełni złożonej sekwencji DNA – nie zawierającej przerw.

Model sekwencjonowania pod kątem analizy częstości występowania zasad pokazuje, iż zmniejszonej ścieżce pokrycia występują istotne różnice na danych pozycjach *read'u* wynikające z nierównomiernego rozłożenia nukleotydów. Histogram zawartości par GC pokazuje, iż przy zmniejszonym pokryciu staje się on bardziej nierównomierny. Wykres przedstawiający ilość nierozpoznanych nukleotydów przedstawia linię prostą równą 0. Sytuacja taka występuje jedynie dla modelu w którym założono brak występowania nierozpoznanych nukleotydów by bardziej przyjrzeć się wpływowi samego pokrycia.

Dane rzeczywiste pokazują pewną prawidłowość wynikającą z założeń teorii. Dla wykresów częstości występowania nukleotydów na danym miejscu widać na końcach i początkach nieodczone sekwencje znaczników. Widać również pewne nieregularności na wykresach wynikające z lokalnego niskiego pokrycia oraz błędnie odczytanych sekwencji nukleotydów. Wykres częstości par GC pokazuje, iż im bardziej regularny jest przebieg tym zestaw danych odznacza się lepszą dokładnością. Stworzone wykresy nierozpoznanych zasad nukleotydowych pokazują gdzie oraz w jakiej ilości znajdują się błędy.

Podsumowując badane zestawy danych można stwierdzić, iż najlepszymi wynikami jakości odznaczył się zestaw danych numer 1 oraz 2, z kolei najgorszym zestaw danych numer 3. Zestaw danych numer 1 odznacza się bardzo dobrym rozłożeniem zasad oraz stosunkowo regularnym przebiegiem par zasad GC. Jeżeli chodzi o ilość nierozpoznanych zasad, występuje tutaj duża ich ilość na ostatniej pozycji *read'u*, co świadczy o obecności znacznika na końcu sekwencji. Zestaw numer 2 cechuje się gorszą jakością, niż zestaw 1 – wykres obecności zasad na poszczególnych miejscach oraz histogram par GC jest bardziej nieregularny, a jeśli chodzi o ilość nierozpoznanych zasad występuje ona na całej długości *read'u* jednak jest stosunkowo mała. Najgorsze rezultaty otrzymano w przypadku danych numer 3 gdzie wykres częstości występowania zasad jest zupełnie nieregularny. W przypadku danych numer 3 histogram par GC posiada bardzo duże maksimum oraz nagły wzrost w prawej części przebiegu. Przy końcach występuje wiele nierozpoznanych nukleotydów, co dodatkowo wpływa na słabą jakość tych danych.

Powyższa analiza pozwoliła lepiej zapoznać się z błędami występującymi w nowoczesnych technikach sekwencjonowania oraz pokazuje na czym powinno się skupić, aby poprawić jakość sekwencjonowania, bądź też jakie rodzaje błędów powinno zostać naprawiane.

## 8. Źródła literaturowe

- [1] Polański A., Kimmel M.: *Bioinformatics, Statistics of the Genome Coverage*, 243-252, 2007.
- [2] Lander, Eric S., and Michael S. Waterman. "Genomic mapping by fingerprinting random clones: a mathematical analysis." *Genomics* 2.3 (1988): 231-239
- [3] Wendl, Michael C., and Shiaw-Pyng Yang. "Gap statistics for whole genome shotgun DNA sequencing projects." *Bioinformatics* 20.10 (2004): 1527-1534
- [4] Motahari, Abolfazl, Guy Bresler, and David Tse. "Information Theory of DNA Shotgun Sequencing." *arXiv preprint arXiv:1203.6233* (2012)
- [5] Gabryelska Marta M., Maciej Szymański, J. Barciszewski. "DNA–cząsteczka, która zmieniła naukę. Krótka historia odkryć." *Nauka* 2 (2009): 111-134.
- [6] Shendure, Jay, and Hanlee Ji. "Next-generation DNA sequencing." *Nature biotechnology* 26.10 (2008): 1135-1145.
- [7] Venter, J. Craig, et al. "Shotgun sequencing of the human genome." *Science-New York Then Washington* (1998): 1540-1541.
- [8] Miller, Christopher A., et al. "ReadDepth: a parallel R package for detecting copy number alterations from short sequencing reads." *PloS one* 6.1 (2011): e16327
- [9] Berglund, Eva C., Anna Kiiäläinen, and Ann-Christine Syvänen. "Next-generation sequencing technologies and applications for human genetic history and forensics." *Investig Genet* 2 (2011): 23.
- [10] Ilie, Lucian, and Michael Molnar. "RACER: Rapid and accurate correction of errors in reads." *Bioinformatics* (2013): btt407.
- [11] Risso, Davide, et al. "GC-content normalization for RNA-Seq data." *BMC bioinformatics* 12.1 (2011): 480.

- [12] Kensuke Nakamura et al. - Sequence-specific error profile of Illumina sequencers *Nucleic Acids Research*, 2011, Vol. 39, No. 13
- [13] Lee, Hayan, et al. "Error correction and assembly complexity of single molecule sequencing reads." *bioRxiv* (2014): 006395.
- [14] Benjamini, Yuval, and Terence P. Speed. "Summarizing and correcting the GC content bias in high-throughput sequencing." *Nucleic acids research* (2012): gks001.
- [15] Cock, Peter JA, et al. "The Sanger FASTQ file format for sequences with quality scores, and the Solexa/Illumina FASTQ variants." *Nucleic acids research* 38.6 (2010): 1767-1771
- [16] Leinonen, Rasko, et al. "The European nucleotide archive." *Nucleic acids research* (2010): gkq967.
- [17] Andrews, S. "FastQC: A quality control tool for high throughput sequence data." *Reference Source* (2010).
- [18] Next Generation Sequencing – Presentation of the metrics used in QC - [http://en.wikibooks.org/wiki/Next\\_Generation\\_Sequencing\\_%28NGS%29/Print\\_version#Presentation\\_of\\_the\\_metrics\\_used\\_in\\_QC](http://en.wikibooks.org/wiki/Next_Generation_Sequencing_%28NGS%29/Print_version#Presentation_of_the_metrics_used_in_QC) Dostęp: 04.02.2015
- [19] ShortRead package – FASTQ input and manipulation, version 1.24.0, Bioconductor, <http://www.bioconductor.org/packages/release/bioc/html/ShortRead.html> Dostęp: 04.02.2015

Projekt finansowany ze środków Górnośląskiego Centrum Obliczeń Naukowych i Inżynierskich - GeCONiI (POIG.02.03.01-24-099/13)



## KONCEPCJA UKŁADU CHŁODZENIA Z ZASTOSOWANIEM WENTYLATORA PROMIENIOWEGO O NAPĘDZIE HYDRAULICZNYM W POJEŹDZIE HYBRYDOWYM „WIPH”

Autorzy: Wojciech Danek, Grzegorz Gembalczyk, Rafał Ławniczek, Krzysztof Skowron

Opiekun: dr inż. Wojciech Klein

Katedra Mechaniki Teoretycznej i Stosowanej

Wydział Mechaniczny Technologiczny

Politechnika Śląska

e-mail: Wojciech.Danek@polsl.pl, Grzegorz.Gembalczyk@polsl.pl, Rafal.Lawniczek@polsl.pl,  
Krzysztof.P.Skowron@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** Układ chłodzenia, układ hydrauliczny, wentylator promieniowy, modelowanie przepływu, napęd hybrydowy.

### Streszczenie:

W publikacji zamieszczone zostały rezultaty prac koncepcyjnych nad układem chłodzenia, dedykowanym do wielozadaniowego pojazdu inżynierskiego o napędzie hydraulicznym (akronim „WiPH”). Celem zaprojektowanego układu chłodzenia było utrzymywanie odpowiedniej temperatury silnika spalinowego, tak aby zapewnić jego pracę w optymalnym przedziale temperaturowym. Za główny element wykonawczy wybrano wentylator promieniowy, który napędzany będzie za pomocą silnika hydraulicznego. Weryfikacja zaproponowanej koncepcji (wraz z dobranym modelem wentylatora) przeprowadzona została za pomocą oprogramowania ANSYS CFX, w którym wykonano symulacje numeryczne przepływu powietrza przez układ chłodzenia. Rezultaty tych badań zawarte zostały w treści artykułu.

Ponadto przedstawiono model numeryczny układu hydraulicznego utworzony w oprogramowaniu MATLAB/SIMULINK, korzystając z bibliotek SimHydraulics. Model ten uwzględnia nie tylko napęd dla wentylatora, ale także podukłady związane z układem napinania gąsienic oraz układem hamowania awaryjnego. Ze względu na szeroki zakres tego zagadnienia, w artykule pominięty został szczegółowy opis tych modułów. W tej części publikacji umieszczono również zestawienie podstawowych komponentów wchodzących w skład części hydraulicznej pojazdu. Szczególną uwagę zwrócono na problemy związane z komunikacją pomiędzy jednostką kontrolną a sterowanymi elektronicznie elementami układu hydraulicznego. Rodzaj sterowania elektrozaworami stanowił bowiem jeden z ważniejszych czynników, które brane były pod uwagę w czasie projektowania układu.

W ramach wprowadzenia przedstawione zostały podstawowe informacje na temat projektu „WIPH”. Omówiony został zastosowany w pojeździe szeregowy układ napędowy, założenia projektu (w tym przeznaczenie pojazdu) oraz przewidywane wyposażenie dodatkowe.

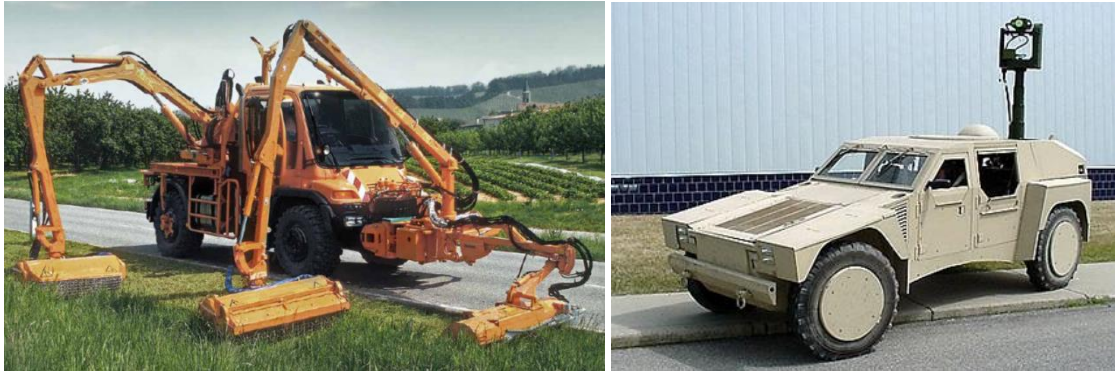
## CONCEPT OF THE COOLING SYSTEM WITH HYDRAULIC DRIVEN CENTRIFUGAL FAN FOR HYBRID VEHICLE “WIPH”

**keywords:** cooling system, hydraulic system, centrifugal fan, flow modeling, hybrid drive.



## 1. Wstęp

Dotychczasowy rozwój pojazdów przeznaczonych do zadań cywilnych oraz zastosowań specjalnych przyczynił się do budowy pojazdu kołowego UNIMOG, który od przeszło 60 lat rozwijany jest przez konstruktorów firmy Mercedes, jako uniwersalna platforma, dedykowana pod pojazdy inżynieryjne. Pojazd ten odznacza się dużą mobilnością i uniwersalnością pod względem możliwości montażu specjalistycznego oprzyrządowania. Stosuje się go prawie we wszystkich gałęziach gospodarki. Pojazdy tego typu spotkać można w bardzo wielu krajach. Wielozadaniowe pojazdy inżynieryjne stosowane są także jako wozy inspekcyjne, rozpoznawcze czy transportowe [6].



Rys. 2. Pojazd UNIMOG oraz pojazd rozpoznawczy RST-V [6,7]

Pojazdy wysokiej mobilności bardzo często projektuje się jako platformy wyposażone w gąsienicowy układ jezdny. Początkowo rozwój takich rozwiązań konstrukcyjnych ograniczony był wysokim poziomem hałasu, trudnością transportu oraz niską trwałością gąsienic stalowych. W ostatnich latach nastąpił jednak rozwój technologii związanych z przetwórstwem tworzyw sztucznych, co utworzyło możliwość wytwarzania gąsienic polimerowych. Technologia taka otwiera nowe możliwości aplikacyjne dla platform z zawieszeniem gąsienicowym. Pojazdy wyposażone w gąsienice polimerowe cechują się niskim poziomem hałasu, wysoką trwałością zawieszenia, możliwością poruszania się zarówno po drogach publicznych, jak również w trudnych warunkach terenowych. Istotną cechą takich pojazdów są niskie naciski jednostkowe na grunt, co zapobiega niszczeniu podłoża. Lekkie pojazdy gąsienicowe nie są zbyt popularne w naszym kraju, wykorzystywane są m.in. w Parkach Narodowych przez służby leśne. Zapotrzebowanie na takie pojazdy jest jednak stosunkowo wysokie m.in. w sektorze budownictwa, energetyki, służbach leśnych i geodezyjnych, służbach ratunkowych, straży pożarnej itp. Wychodząc naprzeciw oczekiwaniom rodzimego rynku na wielozadaniowy pojazd inżynieryjny, stanowiący konkurencję dla istniejących rozwiązań, pracownicy Politechniki Śląskiej (w konsorcjum z Ośrodkiem Badawczo-Rozwojowym Urzędów Mechanicznych OBRUM oraz Przemysłowym Instytutem Automatyki i Pomiarów PIAP) podjęli się próby zaprojektowania nowoczesnego pojazdu przeznaczonego do zadań inżynieryjnych [8].

## 2. Pojazd „WIPH” – podstawowe informacje

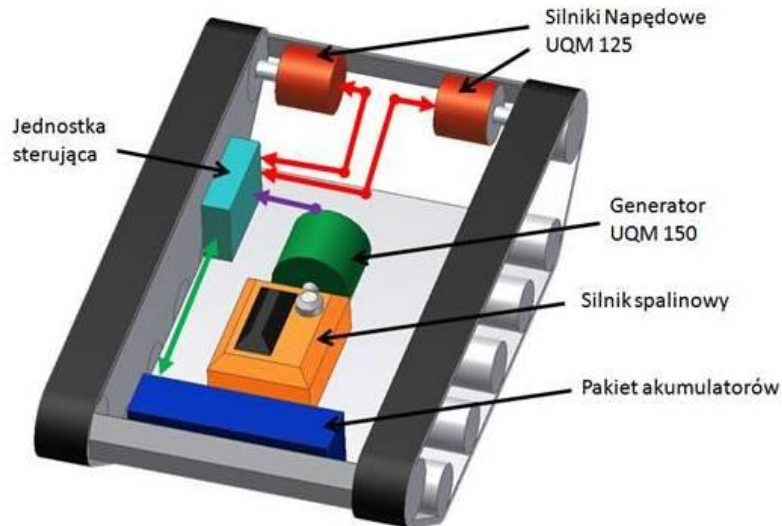
Określenie „**WIPH**” stanowi akronim **W**ielozadaniowego, **I**nżynieryjnego **P**ojazdu o napędzie **H**ybrydowym.

Jednym z możliwych rozwiązań konstrukcyjnych układu napędowego hybrydowego w pojeździe gąsienicowym jest zastosowanie połączenia szeregowego, gdzie silnik spalinowy napędza generator prądotwórczy. Wytworzona w ten sposób energia elektryczna wykorzystywana jest do zasilania silników elektrycznych napędzających poprzez przekładnię boczną (zwołnicę) koło napędowe gąsienicy pojazdu. Wytworzona energia elektryczna, w zależności od zapotrzebowania na moc, magazynowana jest w bateriach akumulatorów lub z nich dodatkowo pobierana. Do podstawowych zalet układu napędowego tego rodzaju zaliczyć można [1]:

- wysoką sprawność układu (znacznie wyższa niż w przypadku zastosowania przekładni głównej),
- większą dowolność w umiejscowieniu podzespołów napędowych w kadłubie pojazdu,

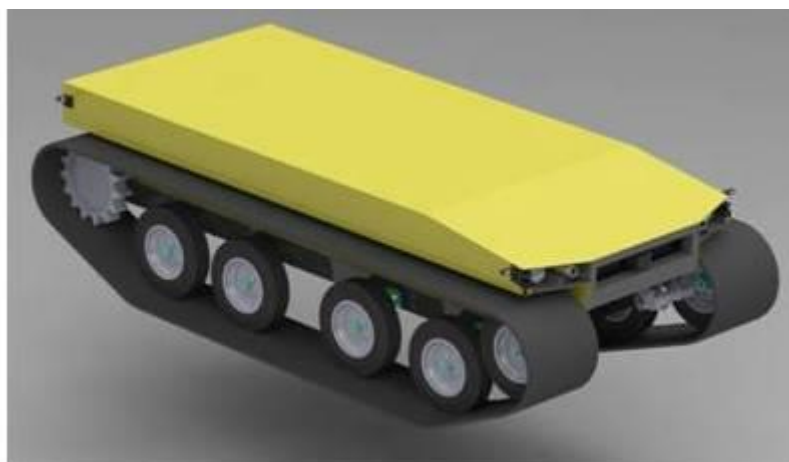
- relatywnie niewielki stopień złożoności układu przeniesienia napędu,
- prosty układ sterowania.

Na pokazanym poniżej schemacie ideowym prezentowany jest model geometryczny platformy pojazdu ze wstępnie zaproponowanym rozkładem najważniejszych komponentów.



Rys.2. Schemat ideowy napędu hybrydowego szeregowego

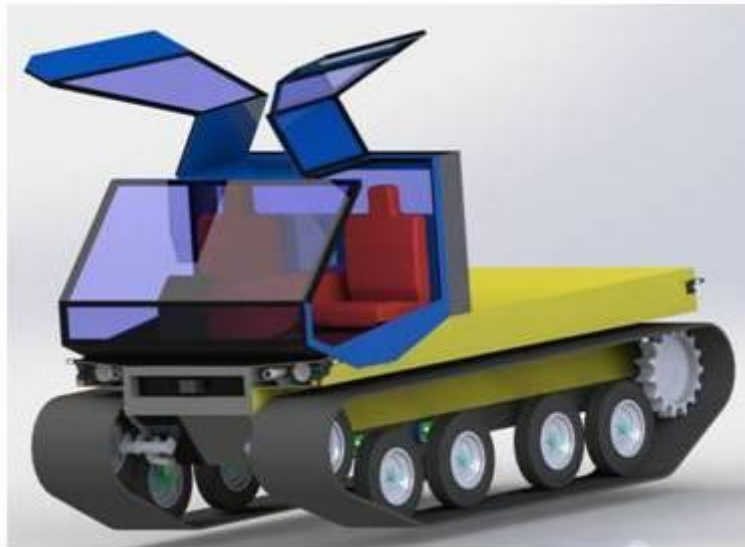
Postać konstrukcyjna kadłuba w projektowanym pojeździe (rys.3) została zaprojektowana tak, aby pojazd wpisywał się w najnowsze trendy dotyczące konstruowania kadłubów pojazdów gąsienicowych. Zespół konstruktorów miał zatem na celu opracowanie aerodynamicznego kadłuba pojazdu, zachowując jednocześnie jego możliwie największą funkcjonalność. Niestety, narzucenie efektywnego designu zewnętrznego pojazdu ogranicza pole manewru związane z rozmieszczeniem elementów w podwoziu pojazdu. Na tym etapie ważną zaletą był wybór szeregowego układu napędowego, który daje większe możliwości rozlokowania poszczególnych elementów. Ulokowanie tak wielu podzespołów w zamkniętej obudowie wiąże się jednocześnie z trudnym dostępem do zabudowanych urządzeń w razie awarii. Wymiana jednego elementu może skutkować koniecznością demontażu innych. Jest to jednak wada, która pojawia się także w nowoczesnych samochodach, choćby w kwestii wymiany żarówek. Estetyka kadłuba bardzo często ogranicza również zakres doboru i montażu dodatkowego wyposażenia pojazdu.



Rys.3. Postać konstrukcyjna kadłuba pojazdu WIPH

Jedną z cech, jakie powinien posiadać pojazd wielozadaniowy jest możliwość wykonywania zadań inżynierskich różnego typu. W związku z powyższym, konieczne jest zadbanie o bogate wyposażenie dodatkowe. Wśród osprzętu, jaki można będzie dodatkowo zamontować do pojazdu, wyróżnić można: lemiesz, żuraw, skrzynię ładunkową czy kabinę.

Kabina pojazdu pokazana na rysunku 4 została zaprojektowana jako odrębna jednostka, którą można w prosty sposób demontować. Po demontażu, kabina umożliwi zdalne sterowanie pojazdem za pomocą dżojstika. Podczas projektowania kabiny postawiono sobie za cel opracowanie nowoczesnej technologicznie konstrukcji, uwzględniając trendy zarówno z przemysłu motoryzacyjnego jak i przemysłu lotniczego, wykorzystując aspekty ergonomicznego rozmieszczenia w jej wnętrzu poszczególnych komponentów służących do sterowania pojazdem.

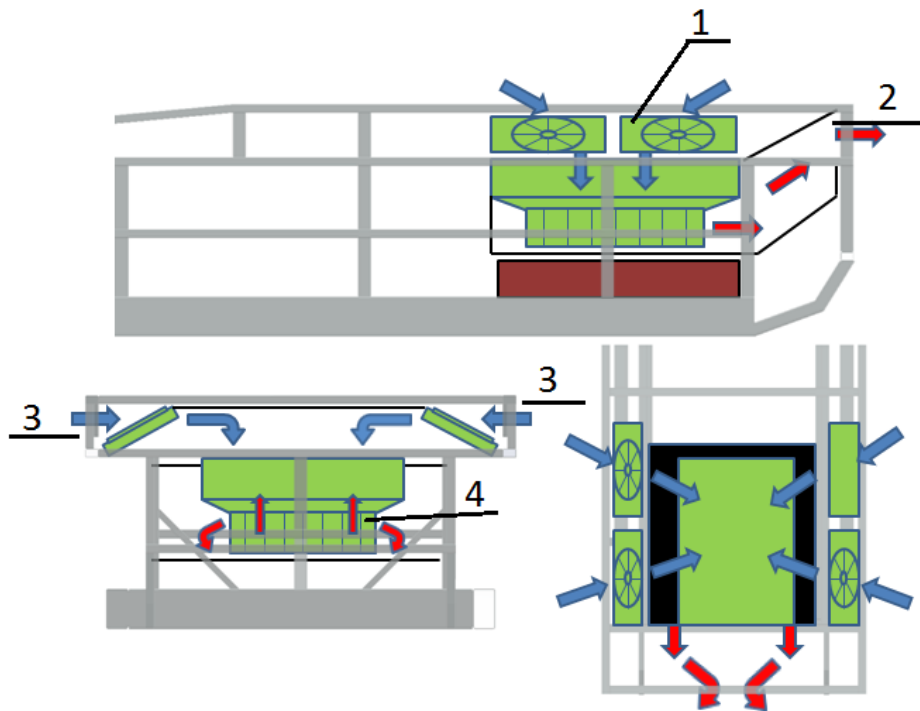


Rys.4. Postać konstrukcyjna kadłuba pojazdu WIPH wraz z kabiną

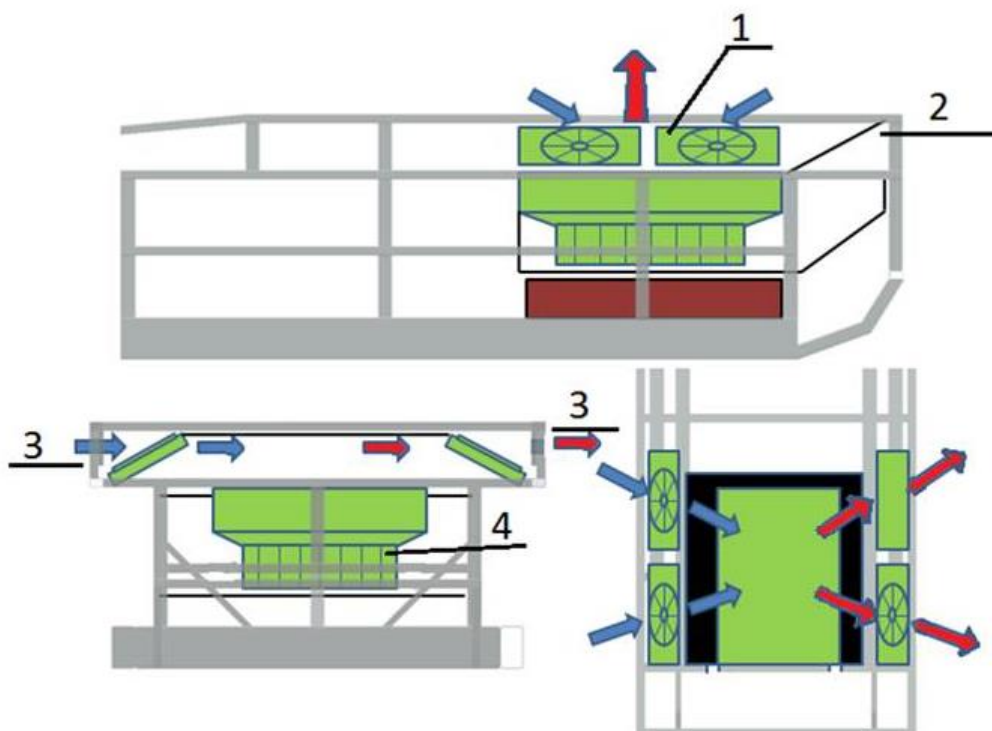
### 3. Koncepcja układu chłodzenia pojazdu „WIPH”

Zapewnienie właściwej temperatury cieczy chłodzącej krążącej w układzie chłodzenia jest zadaniem bardzo ważnym. Ze względu na sprawność silników spalinowych wynoszących około 25-45% (silnik spalinowy o mocy 100kW, gdzie zalecana przez producenta temperatura pracy silnika spalinowego wynosi 96°C) oraz silników elektrycznych ze sprawnością ok. 90% (dwa silniki elektryczne o mocy 125kW każdy, gdzie maksymalna temperatura pracy, określona przez producenta wynosi 55°C) można stwierdzić, że w trakcie ich pracy wydziela się duża ilość ciepła, którą należy odprowadzić z układu w celu zapewnienia pracy z parametrami zalecanymi przez producenta. W przypadku silników spalinowych część wydzielanego ciepła oddawana jest wraz ze spalinami, jednak około 20-35% jest odprowadzana za pomocą układu chłodzenia. Natomiast w przypadku silników elektrycznych praktycznie cała tracona energia zamieniana jest w ciepło, które należy odprowadzić za pomocą układu chłodzenia. W tym celu powstała koncepcję układu chłodzenia mające zapewnić odpowiednie parametry pracy silników zarówno elektrycznych jak i spalinowego [2].

W zaproponowanym rozwiązaniu, podobnie jak stosuje się to w przemyśle motoryzacyjnym, chłodnice, przez które przepływa ciecz chłodząca ochładzane będą powietrzem. Cyrkulacja powietrza w kanałach powietrznych wymuszana będzie poprzez system wentylatorów. Zależnie od trybu pracy (elektrycznego lub hybrydowego) przepływ powietrza wymuszany będzie w inny sposób. Możliwości te przedstawiają schematy zamieszczone na rys.5 i 6.



Rys.5. Konceptcja przepływu powietrza przez układ chłodzenia pojazdu „WIPH” dla trybu hybrydowego:  
1) chłodnice silników elektrycznych, napędowych 2, 3) wloty/wyloty powietrza, 4) wentylator promieniowy

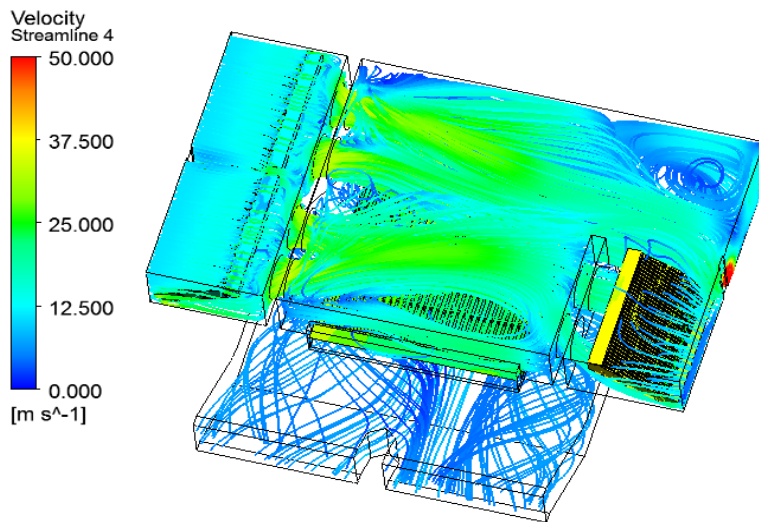


Rys.6. Konceptcja przepływu powietrza przez układ chłodzenia pojazdu „WIPH” dla trybu elektrycznego:  
1) chłodnice silników elektrycznych, napędowych 2, 3) wloty/wyloty powietrza, 4) wentylator promieniowy

Dla pracy w trybie cichym, powietrze zasysane i wydmuchiwane będzie burty boczne, przy których znajdują się chłodnice silników elektrycznych.



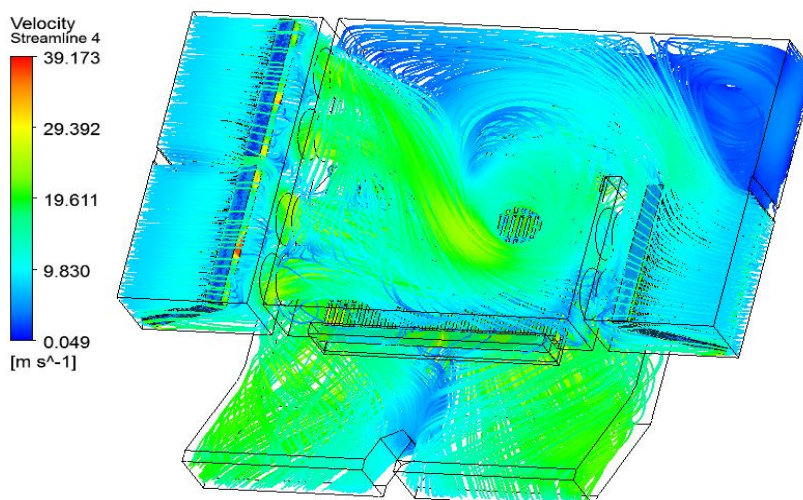
Ze względu na dużą sprawność silników elektrycznych, do ich chłodzenia zaproponowane zostały wentylatory osiowe o łącznej mocy ok. 140W zapewniające maksymalny przepływ powietrza 710 m<sup>3</sup>/h każdy.



Rys.7. Linie opływu powietrza w układzie chłodzenia w trybie pracy elektrycznej

Badania symulacyjne wykazały, że podczas pracy w trybie elektrycznym, pomimo działających wyłącznie wentylatorów bocznych, wartość przepływu powietrza za chłodnicą silnika spalinowego jest równa ok. 560 m<sup>3</sup>/h.

W przypadku, kiedy pracować będzie silnik spalinowy, uruchomiony zostanie wentylator promieniowy. Model tego wentylator dobrano w konsultacji z firmą zajmującą się projektowaniem układów chłodzenia. Nowo projektowaną konstrukcją są również same chłodnice. Podanie dokładnych danych technicznych tak współpracującego układu możliwe będzie dopiero po badaniach stanowiskowych. Weryfikacja na stanowisku doświadczalnym dostarczy informacji dotyczących tego, czy zaprojektowany system spełnia stawiane mu wymagania i czy nie są konieczne przeróbki modernizacyjne. Niemniej jednak na podstawie symulacji numerycznych wyznaczone zostały wartości przepływu powietrza w układzie. Rezultaty tych obliczeń zostaną zweryfikowane za pomocą badań stanowiskowych

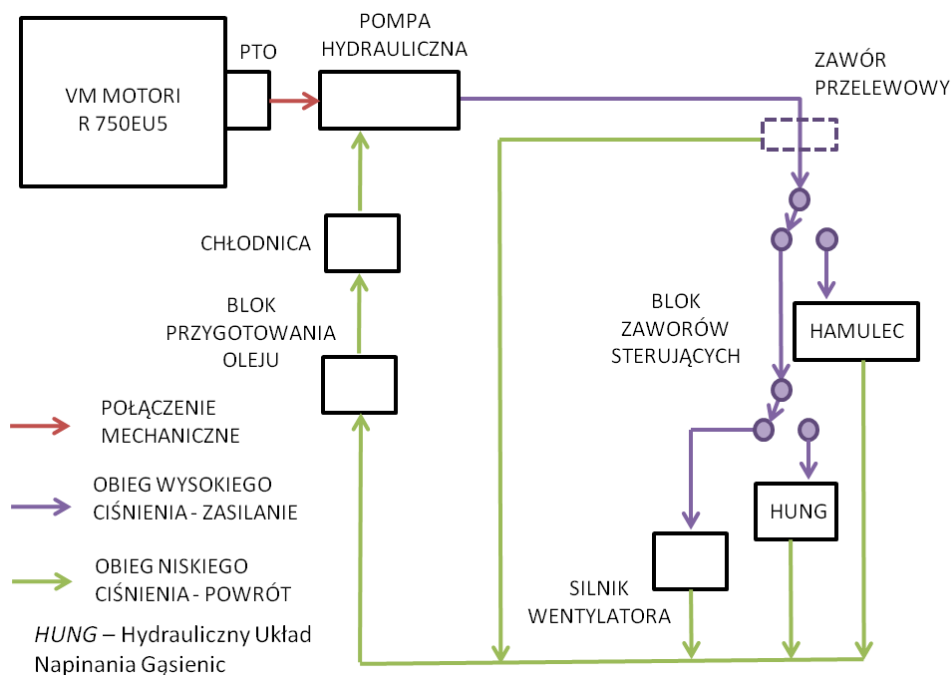


Rys.8. Linie opływu powietrza w układzie chłodzenia w trybie pracy hybrydowej

Wartość przepływu powietrza za chłodnicą silnika spalinowego w trybie pracy hybrydowej wyznaczona na podstawie obliczeń numerycznych jest równa ok. 1800 m<sup>3</sup>/h. Zgodnie z wytycznymi producenta, taki przepływ powietrza powinien być wystarczający do odpowiedniego schłodzenia cieczy w układzie [3,4,5].

#### 4. Koncepcja układu hydraulicznego w pojeździe „WIPH”

Ważną kwestią związaną z projektem układu chłodzenia był sposób napędzania wentylatora promieniowego. W wentylatorach bocznych zabudowane są elektryczne silniki napędowe, natomiast wentylator promieniowy napędzać należy w sposób niezależny. Jedną z koncepcji rozwiązania tego problemu inżynierskiego było wykorzystanie silnika hydraulicznego. Rozwiązanie to jest o tyle korzystne, że w pojeździe konieczne jest zastosowanie układu hydraulicznego, który odpowiedzialny będzie za napinanie gąsienicy oraz hamulec bezpieczeństwa. Dodatkowym argumentem przemawiającym za takim rozwiązaniem jest fakt, że silnik spalinowy wyposażony jest w przystawkę odbioru mocy PTO, do której można bezpośrednio podłączyć pompę hydrauliczną. Schemat ilustrujący konfigurację takiego układu hydraulicznego przedstawia rysunek 9.

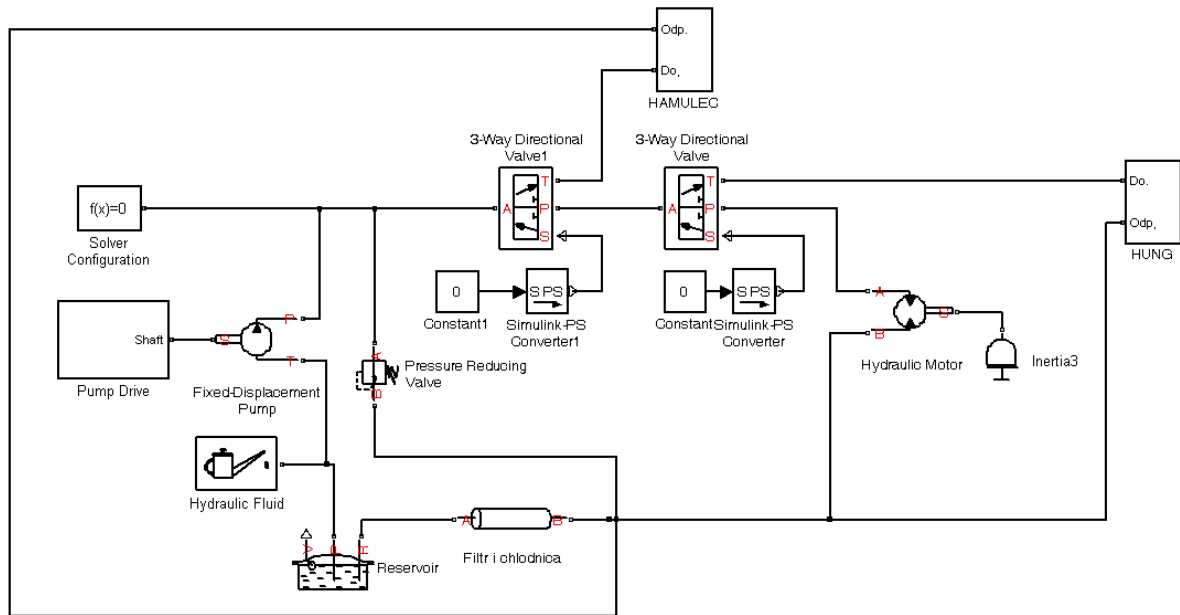


Rys.9. Schemat blokowy układu hydraulicznego pojazdu WIPH

Przedstawiony schemat zawiera podsystemy związane z układem napinania gąsienicy „HUNG” oraz hamulcem bezpieczeństwa. Każdy z tych podukładów wyposażony jest w akumulator hydrauliczny i stanowi oddzielny układ, który po wykonaniu zadania musi zostać zasilony z obiegu wysokiego ciśnienia generowanym przez główną pompę hydrauliczną. Z tego też względu, podukłady te nie są w niniejszej publikacji omówione szczegółowo.

Aby zasymulować działanie opracowanego układu hydraulicznego przygotowany został model numeryczny w oprogramowaniu MATLAB/Simulink. Model ten w głównej mierze będzie służył do badania omówionych wyżej podukładów oraz weryfikacji algorytmów sterowania.





Rys.10. Model numeryczny układu hydraulicznego w pojeździe WIPH

Badania numeryczne pozwoliły również na dobór odpowiedniego typu zaworów. Analiza rozwiązań koncepcyjnych wykazała, że do sterowania główną częścią układu hydraulicznego (przedstawioną na rys. 10) wystarczą dwa zawory hydrauliczne 3/2.

Ważnym zagadnieniem, związanym z zakłóceniami elektromagnetycznymi jakie mogą występować w pojeździe, jest kwestia sterowania elektrozaworami. Optymalnym rozwiązaniem wydawałoby się zastosowanie zaworów sterowanych bezpośrednio sygnałem z sieci CAN. Elektrozawory tego typu są jednak mało popularne i na rynku występują jedynie w kilku wersjach, głównie jako całe moduły, lub zawory o minimum pięciu drogach przepływu. Dlatego też zdecydowano się wykorzystać elektrozawory sterowane prądowo. Zaprojektowano jednak konwertery sygnału CAN na sygnał prądowy, które znajdować się będą bezpośrednio przy samych zaworach tak, aby zminimalizować prawdopodobieństwo zakłóceń [7].



Rys.11. Schemat oraz widok zastosowanych elektrozaworów

Ostatecznie, do budowy całego układu hydraulicznego dobrano następujące komponenty:

- 1 szt. Pompa hydrauliczna dwusekcyjna o symbolu:
  - Sekcja 1 - 211.20.219.00 SNW2NN/022LNO6SM,
  - Sekcja 2 - 111.20.079.00 SNP2NN/011LNO3CA,

- 1 szt. filtr oleju,
- 2 szt. zawory przelewowe,
- 1 szt. akumulator hydrauliczny,
- 3 szt. zawór hydrauliczny 3/2 sterowanie analogowe,
- 1 szt. silnik hydrauliczny SNM2NN/014BNO2AA,
- 4 szt. zawory dławiące,
- 2 szt. zawory przelewowe,
- 1 szt. chłodnica oleju.

## 5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych symulacji numerycznych przepływu powietrza (ASYS CFX) zostało zweryfikowane, czy dobrane wentylatory zapewniają zalecaną wydajność przepływu powietrza przez chłodnice, umożliwiającą prawidłową pracę układu chłodzenia. Rezultaty badań symulacyjnych porównane zostaną z wynikami badań doświadczalnych.

Opracowano koncepcję układu hydraulicznego wraz z silnikiem hydraulicznym napędzającym wentylator promieniowy. Układ hydrauliczny integrował w sobie podukłady odpowiedzialne za napinanie gąsienicy oraz hamulec bezpieczeństwa. Dobrane zostały wszystkie elementy układu hydraulicznego. Przy doborze zaworów uwzględniono silne zakłócenia elektromagnetyczne, które mogą występować w pojeździe. Z tego względu zaproponowano zawory sterowane analogowo, do których zaprojektowano przetwornik sygnałów z sieci CAN na sygnał prądowy.

*Niniejsza praca została zrealizowana w ramach projektu pt.: „Wielozadaniowy, inżynierski pojazd o napędzie hybrydowym” PBS1/A6/15/2013.*

## 6. Bibliografia

- [1]. Klein W., Mężyk A., Czapla T.: Hybrydowy układ napędowy pojazdu gąsienicowego. Szybkobieżne pojazdy gąsienicowe, 2012 nr 1, s. 61–68.
- [2]. Setlak R., Kuś P.: Regulacja temperatury cieczy chłodzącej w układzie napędowym Mild Hybrid. Zeszyty Problemowe – Maszyny Elektryczne Nr 86(2010), s.213-218
- [3]. Będkowski B., Madej J.: Możliwości metod 3D FEM i CFD w analizie systemów chłodzenia maszyn elektrycznych - część wstępna. Zeszyty Problemowe Maszyny Elektryczne, BOBRME KOMEL, No.3(2012), 139-143.
- [4]. Będkowski B., Jarek T.: Analiza numeryczna CFD układów chłodzenia maszyn elektrycznych - weryfikacja doświadczalna - część I. Zeszyty Problemowe – Maszyny Elektryczne, BOBRME KOMEL No 1(2013), s. 247-250
- [5]. Danek W., Ławniczek R., Klein W.: Analiza przepływu powietrza w układzie chłodzenia pojazdu gąsienicowego. Modelowanie Inżynierskie, 2014, nr 50, t. 19, s. 13-18.
- [6]. <http://army-technology.com>
- [7]. <http://boschrexroth.com/pl/pl/>
- [8]. <http://www.mercedes-benz.pl>

**ANALIZA ZJAWISK REZONANSOWYCH W UKŁADACH UŁAMKOWEGO RZĘDU**Autor: Agnieszka Jakubowska <sup>a</sup>

Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Janusz Walczak

<sup>a</sup> Instytut Elektrotechniki i Informatyki

Wydział Elektryczny

Politechnika Śląska w Gliwicach

e-mail: Agnieszka.Jakubowska@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** indukcyjność  $L_\beta$  i pojemność  $C_\alpha$  ułamkowego rzędu, szeregowe i równoległe obwody  $RL_\beta C_\alpha$ , rezonans fazy i amplitudy, liniowy obwód niecałkowitego rzędu.

**Streszczenie:**

Artykuł prezentuje wyniki przeprowadzonych analiz zjawiska rezonansu fazy i amplitudy w wybranych prostych szeregowych i równoległych obwodach klasy  $RLC_\alpha$ ,  $RL_\beta C$  oraz  $RL_\beta C_\alpha$ . Zjawisko rezonansu w klasycznych obwodach  $RLC$  z idealnymi elementami reaktancyjnymi: indukcyjnością  $L$  i pojemnością  $C$ , należy do jednego z podstawowych zagadnień elektrotechniki teoretycznej i teorii obwodów. W ostatnich kilkudziesięciu latach opracowano wiele nowych elementów inżynierii elektrycznej, takich jak np. superkondensatory, których zachowanie i charakterystyki odbiegają od klasycznego modelu kondensatora. To samo dotyczy różnego typu rzeczywistych cewek, głównie zawierających stratne, miękkie rdzenie ferromagnetyczne. Tradycyjne modele obwodowe z dobrą dokładnością zostają zastępowane przez modele wywodzące się z rachunku różniczkowo – całkowego ułamkowego rzędu. Artykuł stanowi krótki przegląd dokonanych przez autora analiz wraz z bardziej szczegółowym przedstawieniem trzech spośród przeanalizowanych układów. Pierwsza część artykułu prezentuje definicje nowej klasy elementów ułamkowego rzędu  $L_\beta$ ,  $C_\alpha$ , ich fizyczne realizacje, przegląd zastosowań, przedstawienie podstaw teoretycznych dotyczących zjawisk rezonansowych w obwodach elektrycznych oraz charakterystykę dokonanych w ramach badań analiz zjawisk rezonansowych w obwodach je zawierających. Ze względu na zmienny charakter tych elementów w zależności od parametrów ułamkowych  $\alpha$  i  $\beta$ , układy z tymi elementami mogą znaleźć wiele potencjalnych zastosowań. Druga część artykułu dotyczy analizy rezonansu fazy i amplitudy w prostych obwodach zawierających elementy niecałkowitego rzędu: szeregowym obwodzie klasy  $RL_\beta C$ . Do analizy przyjęto prosty model rzeczywistej cewki, opisany wzorem (1). Trzecią i czwartą część artykułu stanowi przedstawienie wyników analizy zjawiska rezonansu w równoległym obwodzie klasy  $RLC_\alpha$  oraz równoległym obwodzie klasy  $RL_\beta C_\alpha$ . Do analizy przyjęto dwa najczęściej stosowane modele superkondensatora – prosty model Westerlund’a – Ekstama, dany wzorem (2), oraz model oparty o bieguny i zera ułamkowego rzędu (3), który dokładniej opisuje superkondensator dla większego zakresu częstotliwości (do ok. 100 Hz), ale zależy od większej liczby parametrów. We wszystkich analizowanych klasach obwodów wyprowadzono ich impedancję zastępczą, oraz rozpatrzono indywidualnie warunki rezonansu fazy i amplitudy. W ostatniej części artykułu przedstawiono wnioski z przeprowadzonych badań i wskazano dalsze kierunki badań układów ułamkowego rzędu. Artykuł stanowi kontynuację badań nad analizą zjawisk rezonansowych w obwodach klasy  $RL_\beta C_\alpha$ . Tematyce tej są również poświęcone prace [9-12], w których przedstawiono wyniki badań także innych układów ułamkowego rzędu.

**ANALYSIS OF RESONANCE PHENOMENA IN FRACTIONAL-ORDER CIRCUITS**

**keywords:** fractional-order inductance  $L_\beta$  and capacitance  $C_\alpha$ , series and parallel  $RL_\beta C_\alpha$  circuits, phase and amplitude resonance, linear fractional-order circuit.

## 1. Wprowadzenie

W elektrotechnice teoretycznej i teorii obwodów wprowadzono elementy ułamkowego rzędu  $L_\beta$ ,  $C_\alpha$  jako uogólnienie klasycznie znanych indukcyjności i pojemności  $L$ ,  $C$  [1]. Opracowano również podstawy teoretyczne dotyczące elementów inżynierii elektrycznej zawierających "pamięć" - memrystorów rzędu niecałkowitego [2], problem natomiast stanowi możliwość fizycznej realizacji tych elementów, stąd najczęściej o elementach rzędu ułamkowego mówi się w odniesieniu do indukcyjności i pojemności. Ich modele matematyczne powstały z matematycznego rachunku różniczkowo – całkowego niecałkowitego rzędu [3]. W najprostszym przypadku impedancje częstotliwościowe tych elementów ułamkowego rzędu zapisuje się jako:

$$Z_L(j\omega) = R_L + (j\omega)^\beta L, \quad (1)$$

oraz:

$$Z_C(j\omega) = R_C + (j\omega)^{-\alpha} C. \quad (2)$$

gdzie:  $R_L$ ,  $R_C$  – szeregowe rezystancje wewnętrzne,  $L$ ,  $C$  – (pseudo)indukcyjność i (pseudo)pojemność znamionowa,  $\alpha$ ,  $\beta$  – parametry ułamkowego rzędu (bezwymiarowe).

Pojęcia pseudoindukcyjność i pseudopojemność wynikają z faktu, że jednostkami tych wielkości są, nie jak w klasycznych modelach henr oraz farad, ale  $H \cdot s^{\beta-1}$  oraz  $F \cdot s^{1-\alpha}$  [4]. Wzory (1) i (2) mogą być rozwinięte przy pomocy przekształcenia Eulera. Pokazuje ono, że elementy ułamkowego rzędu  $L_\beta$ ,  $C_\alpha$  zachowują się jak dwójniki, których charakter zmienia się wraz z ewolucją współczynnika ułamkowego rzędu  $\alpha$  i  $\beta$ . Przez szeregowe połączenie elementów  $L_\beta$ ,  $C_\alpha$  można zrealizować ujemną lub dodatnią rezystancję, samą indukcyjność dla wąskiego pasma częstotliwości, samą pojemność, stan zwarcia obwodu lub obwód o swobodnych oscylacjach, wówczas, gdy  $\alpha + \beta = 2$  [1]. Indukcyjności ułamkowego rzędu z dobrą dokładnością opisują zachowanie się rzeczywistych, stratnych cewek, np. z miękkimi rdzeniami ferromagnetycznymi, cewek głośników oraz przekładników itp. [5]. Do najpowszechniejszych realizacji pojemności ułamkowego rzędu należą obecnie superkondensatory, choć w warunkach laboratoryjnych udało się również skonstruować kondensatory rzędu połówkowego, stosując m. in. rozbudowane struktury dwójników  $RC$ , zmieniając chemiczne właściwości dielektryków oraz również stosując do ich budowy układy fraktalne [6]. Prosty model matematyczny kondensatora ułamkowego rzędu, dany wzorem (2), został zaproponowany po raz pierwszy przez Westerland'a i Ekstama [4] i jest często wykorzystywany jako podstawowy model ułamkowego rzędu superkondensatora. Jest on natomiast dokładny dla stosunkowo niewielkiego zakresu częstotliwości, rzędu 50 - 215 mHz. Drugim powszechnie stosowanym modelem superkondensatora rzędu ułamkowego, jest tzw. model oparty o bieguny i zera ułamkowego rzędu, określony wzorem [4]:

$$Z(j\omega) = R_C + k \frac{\left(1 + j \frac{\omega}{\omega_0}\right)^\alpha}{(j\omega)^\beta}, \quad (3)$$

gdzie:  $R_C$  – szeregową wewnętrzną rezystancją zastępczą superkondensatora (ESR), mierzona przy częstotliwości  $f = 100$  Hz,  $k$  – parametr związany z odwrotnością pojemności,  $\omega_0$  – pulsacja, przy której zmienia się faza impedancji (wyznaczana z charakterystyk Nyquista lub Bode'go),  $\alpha$ ,  $\beta$  – parametry ułamkowe.

W rzeczywistych superkondensatorach parametr  $\beta$  jest bliski jedności, ze względu na fakt, że mała wartość  $\beta$  ( $\beta \rightarrow 0$ ) prowadziłaby do wzrostu impedancji aż do nieskończoności, co w rzeczywistych układach nie jest możliwe. Model ten opisuje dobrze impedancję superkondensatorów w zakresie 450 mHz - 100 Hz. Czasem zapisywany jest on w postaci transmitancji napięciowo – prądowej [7]:

$$G(j\omega) = R_c + \frac{(T_1 + j\omega)^\alpha}{(T_2 j\omega)^\beta}, \quad (4)$$

gdzie:  $T_1$  – parametr związany z maleniem pojemności wraz ze wzrostem częstotliwości  $f$ ,  $T_2$  – parametr materiałowy, związany z odwrotnością pojemności.

Tworzone są także inne modele ułamkowego rzędu superkondensatorów, które wywodzą się z badań przy użyciu metody elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Wspomniane modele zawierają kilka niezależnych elementów obwodowych: impedancję Warburga, ograniczoną impedancję Warburga, funkcję Havriliaka – Negami i inne [4]. Zależą one od 4 do 9 parametrów, ale te najbardziej złożone najdokładniej opisują impedancję superkondensatorów w szerokim zakresie częstotliwości.

Powstałe modele elementów ułamkowego rzędu powinny dobrze odwzorowywać zjawiska zachodzące w układach z ich udziałem, takie jak np. zjawiska rezonansu w obwodach prostych i złożonych z elementami  $RL_\beta C_\alpha$ , czy też zjawiska przejściowe w tych obwodach.

Zjawisko rezonansu w obwodach elektrycznych należy do klasycznego zagadnienia elektrotechniki, elektroniki i teorii obwodów. Zachodzi ono w obwodach zawierających elementy reaktancyjne, czyli cewki i kondensatory. Wyróżnia się dwa rodzaje rezonansu: fazy oraz amplitudy. Rezonans fazy w dowolnym obwodzie  $RL_\beta C_\alpha$  zachodzi wówczas (dla danej wartości częstotliwości  $f$ ), gdy spełniony jest jeden z warunków:

$$\text{Im}\{Z(j\omega)\} = 0, \quad (5)$$

$$\text{Im}\{Y(j\omega)\} = 0, \quad (6)$$

gdzie:  $Z(j\omega)$  - impedancja zastępcza obwodu,  $Y(j\omega)$  - admitancja zastępcza obwodu.

Rezonans amplitudy zachodzi dla częstotliwości, gdy w zamkniętym obwodzie wystąpi ekstremum napięcia lub prądu na zaciskach źródła [8]. Zachodzi wówczas warunek:

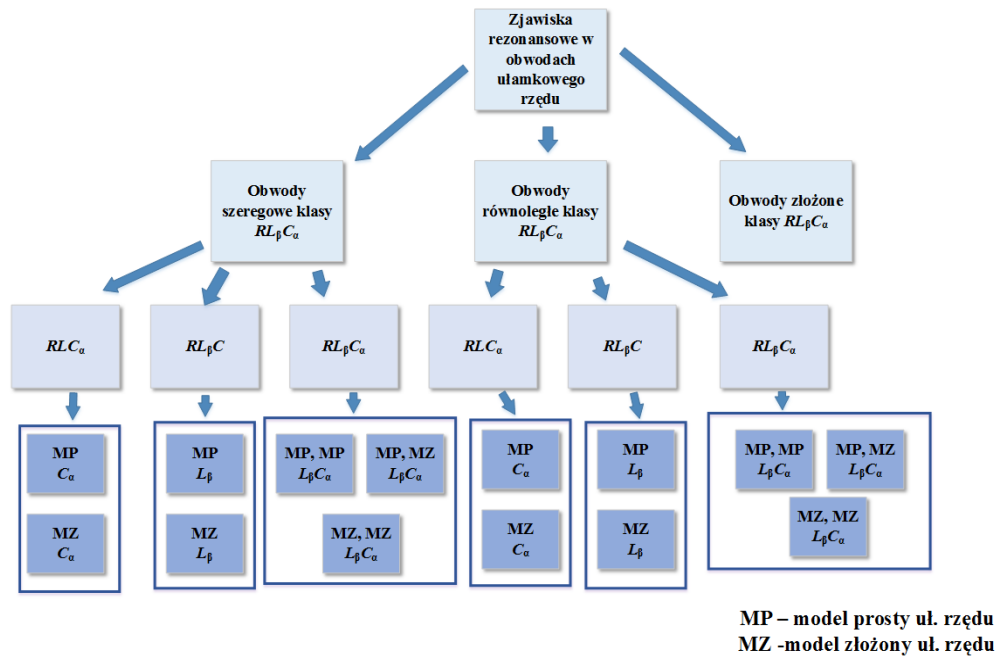
$$\frac{\partial |U(j\omega)|}{\partial \omega} = 0, \quad (7)$$

lub:

$$\frac{\partial |I(j\omega)|}{\partial \omega} = 0. \quad (8)$$

Niniejszy artykuł stanowi przegląd dokonanej przez autora analizy zjawisk rezonansowych w prostych szeregowych obwodach klasy  $RLC_\alpha$  (z kondensatorem ułamkowego rzędu, np. superkondensatorem), klasy  $RL_\beta C$  (z cewką ułamkowego rzędu) oraz klasy  $RL_\beta C_\alpha$ , włączając do obwodu oba elementy rzędu ułamkowego.

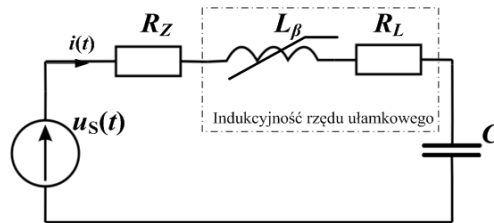
W badaniach przeanalizowano możliwość zajścia rezonansu fazy i amplitudy w prostych i złożonych obwodach z opisanymi elementami ułamkowego rzędu, które powinny z różnym stopniem dokładności odwzorowywać zachowanie się takiego układu w dziedzinie częstotliwości. Wykonana analiza została podzielona tak, jak przedstawione jest to na rys. 1. Otrzymane wyniki wybranych analiz zostały opisane w kolejnych rozdziałach artykułu.



Rys. 1 Klasyfikacja analiz dokonanych w ramach badań zjawisk rezonansowych w obwodach z elementami  $L_\beta$ ,  $C_\alpha$  ułamkowego rzędu.

## 2. Rezonans w szeregowym obwodzie $RL_\beta C$ - model prosty

Model analizowanego układu w dziedzinie częstotliwości pokazany jest na rys. 2.



Rys. 2 Szeregowy obwód  $RL_\beta C$  z cewką ułamkowego rzędu.

Obwód ten składa się ze źródła napięcia przemiennego o regulowanej częstotliwości  $u_S(t)$ , szeregowej rezystancji  $R_Z$ , klasycznego kondensatora  $C$ , oraz rzeczywistej cewki ułamkowego rzędu  $L_\beta$ , która zawiera szeregową rezystancję wewnętrzną  $R_L$ . Dla prostego modelu indukcyjności rzędu ułamkowego, impedancję zastępczą obwodu  $RL_\beta C$  można zapisać jako:

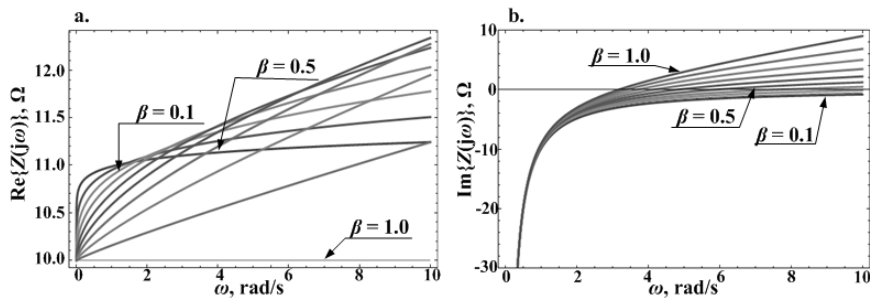
$$Z(j\omega) = R + (j\omega)^\beta L - j \frac{1}{\omega C}, \quad (9)$$

gdzie:

$$R = R_Z + R_L. \quad (10)$$

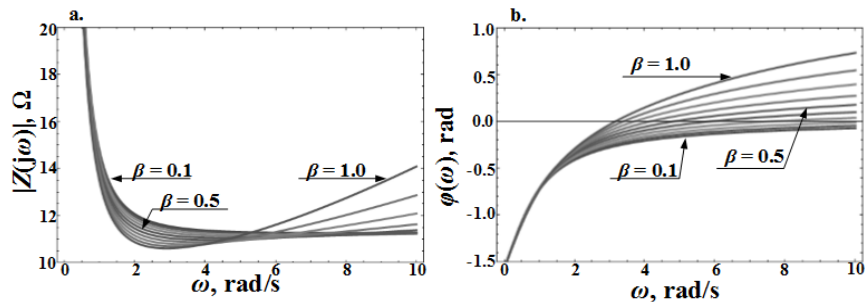
Wzór (9) można przekształcić, korzystając z wzoru Eulera, do postaci zawierającej część rzeczywistą i urojoną impedancji oraz do postaci wykładniczej, czyli modułu  $|Z(j\omega)|$  i fazy  $\varphi(\omega)$ . Wyprowadzone zależności impedancji dla analizowanego obwodu  $RL_\beta C$  zasymulowano i zilustrowano na wykresach z rys. 3 – 4. Symulacje przeprowadzono dla dobranych wartości parametrów obwodu  $RL_\beta C$ : cewki o indukcyjności  $L = 1$  H, szeregowej rezystancji  $R_Z = 2 \Omega$ , i kondensatora klasycznego o pojemności  $C = 0,1$  F.





Rys. 3 Przykładowe wykresy impedancji  $Z(j\omega)$  dla parametru  $\beta \in (0,1]$ :

- $\text{Re}\{Z(j\omega)\}$ ,
- $\text{Im}\{Z(j\omega)\}$ .



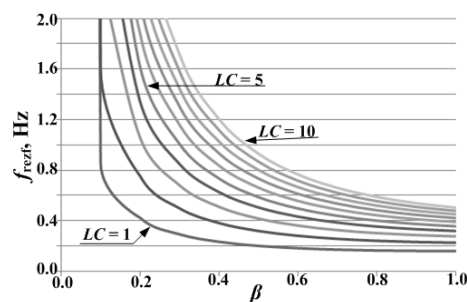
Rys. 4 Wykresy zależności impedancji zastępczej obwodu:

- Modułu  $|Z(j\omega)|$ ,
- Fazy  $\varphi(\omega)$ .

Częstotliwość rezonansu fazy wyznaczono pierwszym warunkiem rezonansu fazowego danego wzorem (5):

$$f_{\text{ref}} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\beta+1} \sqrt{\left(\frac{1}{LC}\right) \frac{1}{\sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}}, \quad (11)$$

Drugi warunek rezonansu fazy (wzór (6)) zachodzi dla tej samej częstotliwości. Ze wzoru (11) wynika, że częstotliwość rezonansowa obwodu z indukcyjnością ułamkowego rzędu jest zawsze większa niż w przypadku rezonansu fazowego w klasycznym szeregowym obwodzie  $RLC$  rzędu całkowitego. Przykładowy wykres częstotliwości rezonansowej w funkcji parametru  $\beta$  dla różnych stosunków  $1/LC$  pokazany jest na rysunku 5.



Rys.5 Wykres częstotliwości rezonansowej  $f_{\text{ref}}(C, L, \beta)$  dla badanego obwodu  $RL_{\beta}C$ .

Z warunku rezonansu amplitudowego (wzór (7)) dla zasilania obwodu ze źródła napięcia  $|U_0|$ , wynika w przypadku szeregowego obwodu  $RL_{\beta}C$  równanie:

$$\beta\omega^{2(1+\beta)}L^2C^2 + \omega^{1+\beta}LC(1-\beta)\sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + \beta\omega^{2+\beta}RC^2 \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) - 1 = 0. \quad (12)$$

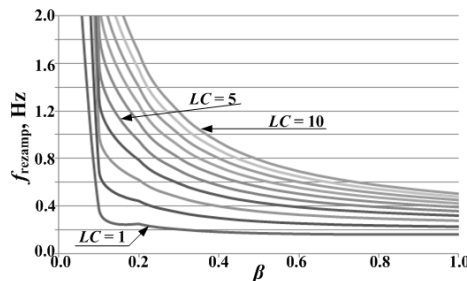
Drugi warunek rezonansu amplitudowego (wzór (8)) prowadzi również do równania (12). Równanie (12) można rozwiązać w sposób analityczny w przypadku pominięcia rezystancji w obwodzie ( $R = 0$ ). Wówczas częstotliwość rezonansu amplitudowego przyjmuje postać:

$$f_{\text{rezamp}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt[1+\beta]{\frac{\sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)(\beta-1) + \sqrt{\sin^2\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)(1-\beta)^2 + 4\beta}}{2\beta LC}}, \quad (13)$$

W szczególnym przypadku, dla  $\beta = 1$ , wzór (14) przybiera postać:

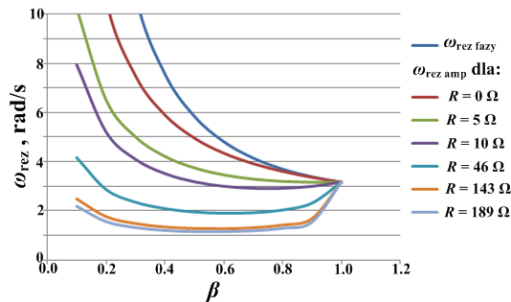
$$f_{\text{rezamp}} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{LC}}, \quad (14)$$

odpowiadającą częstotliwości rezonansu fazowego i amplitudowego klasycznego szeregowego obwodu  $RLC$ . Zależność częstotliwości rezonansu amplitudowego dla różnych wartości parametrów  $L$ ,  $C$  oraz  $\beta$  (dla  $R = 0$ ) są przedstawione na rys. 6.



Rys. 6 Wykres częstotliwości rezonansowej  $f_{\text{rezamp}}(L, C, \beta)$  rezonansu amplitudy dla badanego obwodu  $RL_{\beta}C$ .

W przypadku ogólnym, dla  $R \neq 0$ , zależność (12) można rozwiązać numerycznie dla danych parametrów obwodu:  $R$ ,  $L$ ,  $C$  oraz znanej wartości  $\beta$ . Na rys. 7 pokazano zależność wartości pulsacji rezonansowej od szeregowej rezystancji  $R$ , w funkcji współczynnika  $\beta$  dla danych parametrów  $C$ , i  $L_{\beta}$ .

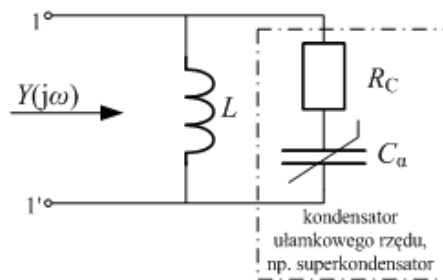


Rys. 7 Wykres pulsacji rezonansowej  $\omega_{\text{rez}}(\beta)$  dla danych parametrów obwodu:  $L = 1$  H,  $C = 0,1$  F oraz wybranych wartości szeregowej rezystancji  $R$ .

W szeregowym obwodzie klasy  $RL_{\beta}C$  istnieją dwie częstotliwości rezonansowe: rezonansu fazy oraz amplitudy. Rezonans amplitudy zależy od czterech parametrów: pojemności  $C$ , indukcyjności  $L$ , współczynnika ułamkowego rzędu  $\beta$ , oraz całkowitej szeregowej rezystancji  $R$ . Rezonans występuje dla wszystkich wartości  $R$  oraz  $\beta$ . Pulsacja (częstotliwość) rezonansu amplitudy przyjmuje mniejsze wartości niż rezonansu fazy. Oznacza to, że minimum (maksimum) prądu lub napięcia wystąpi dla mniejszej częstotliwości niż równość wartości skutecznych napięć idealnego kondensatora i cewki ułamkowego rzędu.

### 3. Rezonans w równoległym obwodzie $RLC_{\alpha}$ - model złożony

Model analizowanego równoległego obwodu  $RLC_{\alpha}$  z superkondensatorem przedstawiony jest na rys. 8.



Rys. 8. Model równoległego obwodu  $RLC_\alpha$  z kondensatorem ułamkowego rzędu (np. superkondensatorem).

Przyjmując model kondensatora ułamkowego rzędu  $C_\alpha$  oparty o bieguny i zera ułamkowego rzędu, dany wzorem (3), admitancja zastępcza równoległego obwodu  $RLC_\alpha$   $Y(j\omega)$ , widziana z zacisków źródła z rys. 8, dana jest zależnością:

$$Y(j\omega) = \frac{1}{j\omega L} + \left( R_C + k \left( 1 + j \frac{\omega}{\omega_0} \right)^\alpha (j\omega)^{-\beta} \right)^{-1}. \quad (15)$$

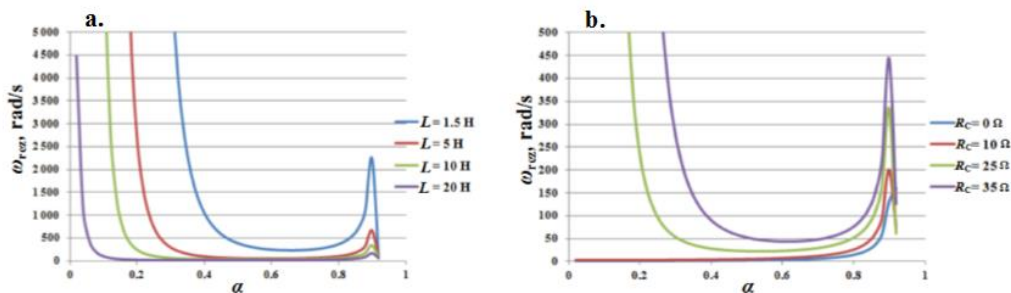
Pulsacja rezonansowa dla omawianego obwodu klasy  $RLC_\alpha$  wyznaczana jest z ogólnego warunku rezonansu fazowego (wzór (6)). Warunek ten prowadzi do nieliniowego równania o postaci:

$$R_C^2 + \frac{k^2}{\omega_0^{2\alpha}} \frac{(\omega_0^2 + \omega^2)^\alpha}{\omega^{2\beta}} + \frac{k}{\omega_0^\alpha} \frac{(\omega_0^2 + \omega^2)^{\frac{\alpha}{2}}}{\omega^\beta} (\omega L \sin(\delta(\omega)) + 2R_C \cos(\delta(\omega))) = 0, \quad (16)$$

gdzie:

$$\delta(\omega) = \alpha \arctg\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right) - \frac{\pi}{2} \beta. \quad (17)$$

Drugi warunek rezonansu fazy (wzór (5)) prowadzi do identycznej postaci, jak równanie (16). Jest to równanie przestępne, które w efektywny sposób można rozwiązać numerycznie. Dla analizowanego obwodu sprawdzono kształt zależności pulsacji rezonansowej od wartości współczynnika  $\alpha$  dla kilku wybranych wartości indukcyjności  $L$  obwodu.



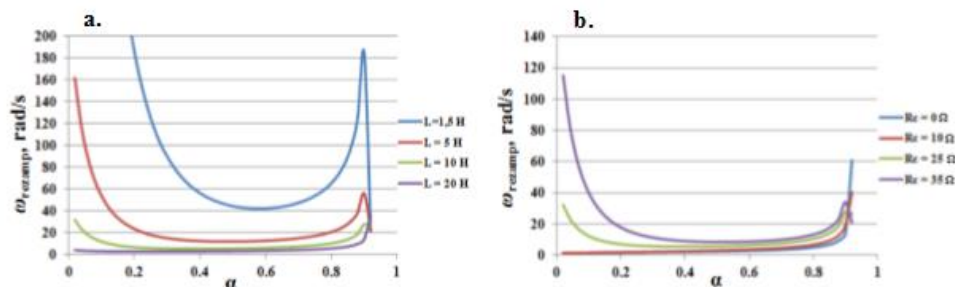
Rys. 9. Wyznaczona pulsacja rezonansowa  $\omega_{rez}$  w funkcji współczynnika  $\alpha \in \langle 0, 1 \rangle$  dla wybranych wartości:

- indukcyjności  $L$  obwodu,
- szeregowej rezystancji wewnętrznej  $R_C$  obwodu

Z wykresu na rys. 9 można odczytać maksimum pulsacji (częstotliwości) rezonansowej, która rośnie, im indukcyjność obwodu  $L$  jest mniejsza. Przypada ono na wartość współczynnika  $\alpha \approx 0.9$ . Z warunku rezonansu amplitudy dla zasilania równoległego obwodu  $RLC_\alpha$  ze źródła napięcia  $|U_0|$  (wzór (8)) oraz źródła prądu  $|I_0|$  (wzór (7)) wynika następujące równanie nieliniowe:

$$\begin{aligned}
 & \frac{kL\omega^{\beta+1}(\omega^2 + \omega_0^2)^{\frac{\alpha}{2}-1} \left[ \left( k(\omega^2 + \omega_0^2)^{\frac{\alpha}{2}} + R_c \omega^\beta \omega_0^\alpha \cos\left(\frac{\beta\pi}{2} - \alpha \arctg\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)\right) \right) \left( \beta(\omega^2 + \omega_0^2) - \alpha\omega^2 \right) - \alpha R_c \omega^{\beta+1} \omega_0^{\alpha+1} \sin\left(\frac{\beta\pi}{2} - \alpha \arctg\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)\right) \right]}{(\omega^{2\beta} \omega_0^{2\alpha}) \left( R_c^2 + \frac{k^2 (\omega^2 + \omega_0^2)^\alpha}{\omega^{2\beta} \omega_0^{2\alpha}} + 2R_c \frac{k (\omega^2 + \omega_0^2)^{\frac{\alpha}{2}}}{\omega^\beta \omega_0^\alpha} \cos\left(\frac{\beta\pi}{2} - \alpha \arctg\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)\right) \right)} \\
 & \cdot \frac{\left( \omega^{\beta+1} \omega_0^\alpha L - 2k(\omega^2 + \omega_0^2)^{\frac{\alpha}{2}} \sin\left(\frac{\beta\pi}{2} - \alpha \arctg\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)\right) \right)}{(\omega^{2\beta} \omega_0^{2\alpha}) \left( R_c^2 + \frac{k^2 (\omega^2 + \omega_0^2)^\alpha}{\omega^{2\beta} \omega_0^{2\alpha}} + 2R_c \frac{k (\omega^2 + \omega_0^2)^{\frac{\alpha}{2}}}{\omega^\beta \omega_0^\alpha} \cos\left(\frac{\beta\pi}{2} - \alpha \arctg\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)\right) \right)} - 1 + \\
 & + \frac{k\omega^{\beta+1} L \omega_0^\alpha (\omega^2 + \omega_0^2)^{\frac{\alpha}{2}-1} \left[ \alpha \omega \omega_0 \cos\left(\frac{\beta\pi}{2} - \alpha \arctg\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)\right) + ((1-\alpha+\beta)\omega^2 + (1+\beta)\omega_0^2) \sin\left(\frac{\beta\pi}{2} - \alpha \arctg\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)\right) \right]}{\omega^{2\beta} \omega_0^{2\alpha} \left( R_c^2 + \frac{k^2 (\omega^2 + \omega_0^2)^\alpha}{\omega^{2\beta} \omega_0^{2\alpha}} + 2R_c \frac{k (\omega^2 + \omega_0^2)^{\frac{\alpha}{2}}}{\omega^\beta \omega_0^\alpha} \cos\left(\frac{\beta\pi}{2} - \alpha \arctg\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)\right) \right)} = 0
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

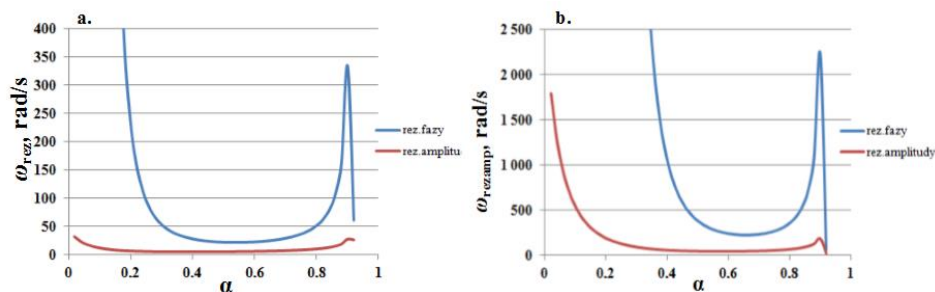
Oznacza to, że warunki i częstotliwość rezonansu amplitudy dla napięcia i prądu są jednakowe.



Rys. 10. Wyznaczona pulsacja rezonansowa  $\omega_{rez}$  amplitudy w funkcji współczynnika  $\alpha \in \langle 0, 1 \rangle$  dla wybranych wartości:

- indukcyjności  $L$  obwodu,
- szeregowej rezystancji wewnętrznej  $R_C$  obwodu

Z rys. 10 a. i b. wynika, że otrzymana zależność pulsacji rezonansowej przyjmuje podobny kształt dla różnych wartości parametrów  $L$  i  $R_C$  jak w przypadku rezonansu fazy, natomiast wartości pulsacji rezonansowej rezonansu fazy i amplitudy dla danej wartości  $\alpha$  są różne, co zostało zestawione i zilustrowane na wykresach z rys. 11



Rys. 11. Zestawienie wyznaczonej pulsacji rezonansowej  $\omega_{rez}$  w funkcji współczynnika  $\alpha \in \langle 0, 1 \rangle$  dla:

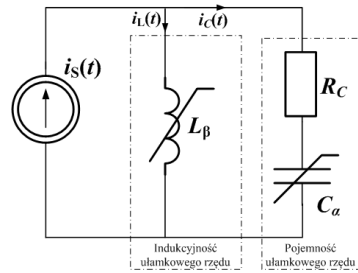
- $L = 10 \text{ H}$ ,  $R_C = 25 \Omega$ ,
- $L = 1.5 \text{ H}$ ,  $R_C = 25 \Omega$  - porównanie rezonansu fazy i amplitudy

Z rys. 11 wynika, że rezonans fazy i amplitudy dla analizowanego obwodu równoległego  $RLC_\alpha$  z modelem złożonym niecałkowitego rzędu kondensatora nie są tożsame, rezonans amplitudy występuje dla mniejszych częstotliwości niż rezonans fazy. Z symulacji wynika również, że zakres istnienia częstotliwości rezonansowej

jest w obu przypadkach taki sam, dla  $\alpha > 0.92$  częstotliwość rezonansu fazy i amplitudy nie istnieje, natomiast dla  $R_C > 0$  występuje lokalne jej maksimum dla  $\alpha \approx 0.9$ .

#### 4. Rezonans w równoległym obwodzie $RL_\beta C_\alpha$ - model proste

Na rys. 12 pokazano schemat równoległego obwodu  $RL_\beta C_\alpha$ , zawierający idealną indukcyjność  $L_\beta$ , oraz rzeczywistą pojemność  $C_\alpha$  rzędu ułamkowego.



Rys. 12 Schemat analizowanego równoległego obwodu  $RL_\beta C_\alpha$  z pojemnością i indukcyjnością rzędu ułamkowego

Obwód z rys. 12 zasilony jest ze źródła prądu przemiennego. Admitancja zastępcza tego obwodu, zapisana w uproszczonej postaci, dana jest jako:

$$Y(j\omega) = \frac{1}{(j\omega)^\beta L} + \left( R_C + \frac{1}{(j\omega)^\alpha C} \right)^{-1}. \quad (19)$$

Wyprowadzone zależności admitancji dla prostego równoległego obwodu  $RL_\beta C_\alpha$  zostały zasymulowane oraz zilustrowane na wykresach [9]. Można tak dobrać elementy reaktancyjne, aby część urojona admitancji była równa zero dla danej wartości pulsacji rezonansu fazowego. Punkt ten zależy od dwóch wartości współczynników ułamkowego rzędu –  $\alpha$  oraz  $\beta$ .

Częstotliwość rezonansowa  $f_r$  rezonansu fazy w analizowanym równoległym obwodzie  $RL_\beta C_\alpha$  może być wyznaczona z ogólnego warunku rezonansu (wzór (6)). Prowadzi ono do następującego nieliniowego równania:

$$\omega^{\alpha+\beta} LC \frac{\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)} - \left( R_C^2 (\omega^\alpha C)^2 + 2R_C \omega^\alpha C \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + 1 \right) = 0 \quad (20)$$

W przypadku pominięcia szeregowej rezystancji wewnętrznej kondensatora ułamkowego rzędu ( $R_C = 0$ ) częstotliwość rezonansowa idealnego obwodu  $L_\beta C_\alpha$  dana jest zależnością:

$$f_r = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega^{\alpha+\beta}} \sqrt{\frac{1}{LC} \frac{\sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}}. \quad (21)$$

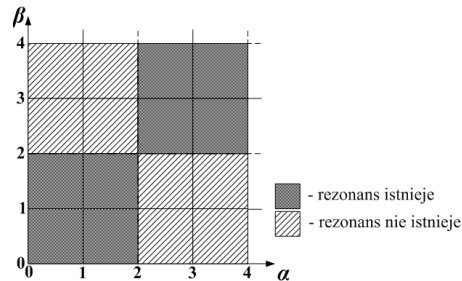
W szczególnych przypadkach, wówczas gdy  $\alpha = \beta$  wzór (21) przybiera postać:

$$f_r = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega^{2\alpha}} \sqrt{\frac{1}{LC}}, \quad (22)$$

natomiast, gdy  $\alpha = \beta = 1$ :

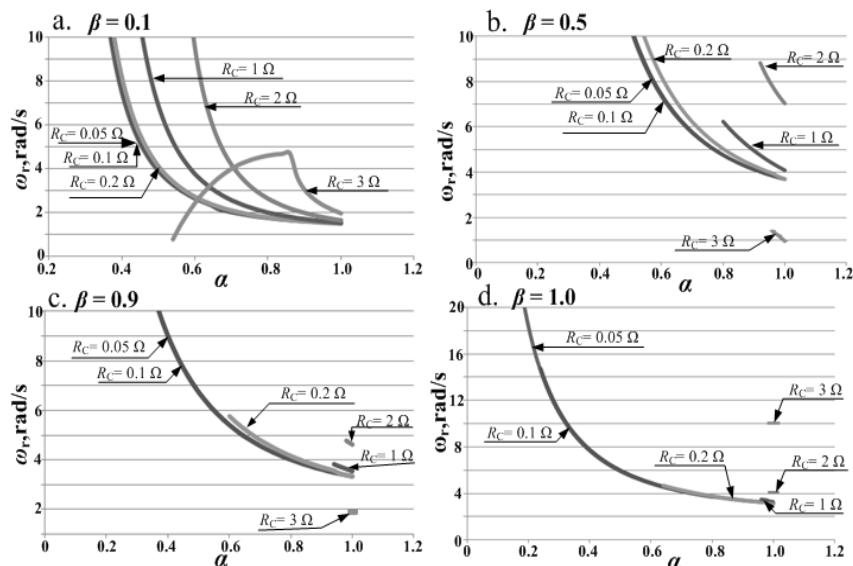
$$f_r = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{LC}}, \quad (23)$$

czyli opisującą klasyczny równoległy obwód  $RLC$  ( $LC$ ). Jak się okazuje, częstotliwości rezonansu fazy prostego równoległego i szeregowego obwodu  $L_{\beta}C_{\alpha}$  nie są jednakowe [10]. Analiza wzoru (21) pokazuje, że nie dla wszystkich wartości współczynników  $\alpha$  i  $\beta$  rezonans może wystąpić. Na rys. 13 przedstawiono warunki istnienia rezonansu fazy w równoległym obwodzie  $RL_{\beta}C_{\alpha}$  w funkcji ewolucji współczynników  $\alpha$  i  $\beta$ .



Rys. 13. Warunki istnienia rezonansu fazy w równoległym obwodzie  $RL_{\beta}C_{\alpha}$  w funkcji ewolucji współczynników  $\alpha$  i  $\beta$ .

W przypadku uwzględnienia szeregowej rezystancji wewnętrznej, która dla superkondensatorów może wynosić nawet kilkadziesiąt  $\Omega$ , należy rozwiązać nieliniowe równanie dane wzorem (20). Na rys. 14 pokazano wykresy zależności pulsacji rezonansowej układu z rys. 12 w funkcji  $\alpha$  dla kilku wybranych wartości rzędu  $\beta$ . Przyjęto parametry obwodu: cewkę o indukcyjności  $L = 1$  H, superkondensator o pojemności  $C = 0,1$  F. Z wykresów tych wynika, że w zależności od wartości rezystancji wewnętrznej  $R_C$  kondensatora ułamkowego rzędu, rezonans nie zawsze występuje. Parametr  $\beta$  również ma wpływ na możliwość wystąpienia zjawiska rezonansu fazy w równoległym obwodzie  $RL_{\beta}C_{\alpha}$  oraz na wartość częstotliwości rezonansowej. Im mniejsza wartość  $\beta$ , tym częstotliwość osiąga większe wartości, przy  $\alpha \rightarrow 0$ ,  $\omega_r \rightarrow \infty$ . Jednocześnie malejący parametr  $\beta$  umożliwia wystąpienie rezonansu dla większych wartości rezystancji  $R_C$  kondensatora. W praktycznych zastosowaniach oznacza to, że parametr  $\beta$  w rzeczywistości osiąga większe wartości, dla idealnej, bezstratnej cewki  $\beta \rightarrow 1$ .



Rys. 14. Zależność pulsacji rezonansowej  $\omega_r$  w funkcji parametru  $\alpha$  dla wybranych wartości rezystancji szeregowej kondensatora  $R_C$  oraz współczynnika  $\beta$ : a.  $\beta = 0.1$ , b.  $\beta = 0.5$ , c.  $\beta = 0.9$  oraz d.  $\beta = 1$

Analiza drugiego warunku rezonansu fazy (wzór (5)) pokazuje, że równanie opisujące częstotliwość rezonansową  $f_r$  ma postać identyczną z równaniem (20), czyli w danym równoległym obwodzie  $RL_{\beta}C_{\alpha}$  istnieje jedna częstotliwość rezonansu fazy. Warunek rezonansu amplitudy dla zasilania równoległego obwodu  $RL_{\beta}C_{\alpha}$  ze źródła napięcia  $|U_0|$  (wzór (8)) oraz źródła prądu  $|I_0|$  (wzór (7)) prowadzi do równania nieliniowego:

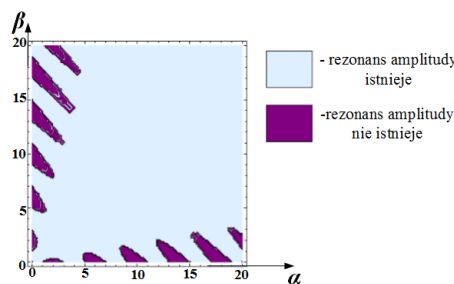


$$\begin{aligned}
 & \beta \left( 1 + 2(\omega^\alpha C)^2 R_c^2 + (\omega^\alpha C)^4 R_c^4 + 4(\omega^\alpha C)^2 R_c^2 \cos^2 \left( \frac{\alpha\pi}{2} \right) \right) + \\
 & + (\omega^\alpha C)(\omega^\beta L) \cos \left( \frac{(\alpha + \beta)\pi}{2} \right) (\beta - \alpha) + (\omega^\alpha C)^3 (\omega^\beta L) R_c^2 \cos \left( \frac{(\alpha + \beta)\pi}{2} \right) (\alpha + \beta) - \alpha (\omega^\alpha C)^2 (\omega^\beta L)^2 - \\
 & - R_c (\omega^\beta L) (\omega^\alpha C)^2 (\beta - 2\alpha + \beta (\omega^\alpha C)^2 R_c^2) + \\
 & + R_c (\omega^\alpha C) \cos \left( \frac{\alpha\pi}{2} \right) \left( 4\beta + 4\beta (\omega^\alpha C)^2 R_c^2 - \alpha (\omega^\alpha C)^2 (\omega^\beta L)^2 - 2(\alpha - \beta) (\omega^\alpha C)^2 (\omega^\beta L) R_c \cos \left( \frac{\beta\pi}{2} \right) + 2\beta (\omega^\alpha C) (\omega^\beta L) \cos \left( \frac{(\alpha + \beta)\pi}{2} \right) \right) = 0.
 \end{aligned} \tag{24}$$

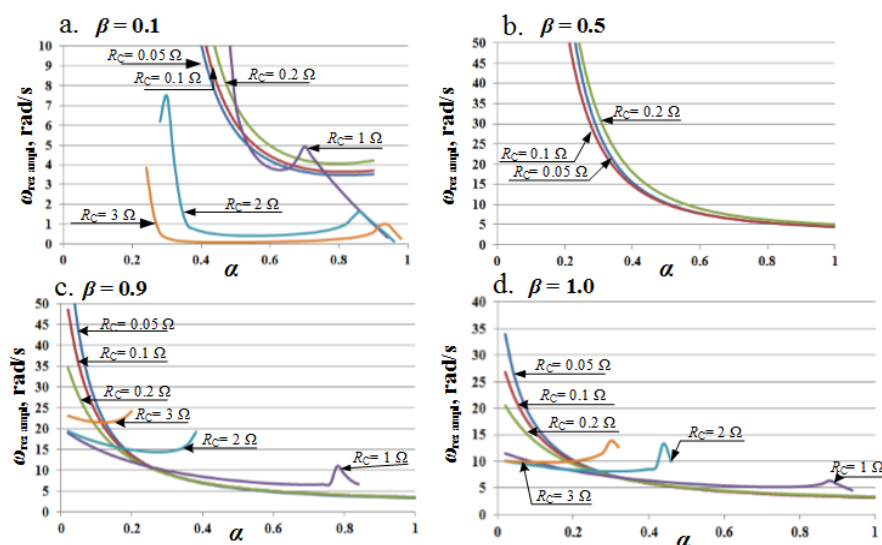
W przypadku pominięcia szeregowej rezystancji wewnętrznej ( $R_c = 0$ ) częstotliwość rezonansu amplitudy obwodu  $L_\beta C_\alpha$  dana jest zależnością:

$$f_r = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{(\beta - \alpha) \cos \left( \frac{(\alpha + \beta)\pi}{2} \right) + \sqrt{(\beta - \alpha)^2 \cos^2 \left( \frac{(\alpha + \beta)\pi}{2} \right) + 4\alpha\beta}}{2\alpha LC}}. \tag{25}$$

W szczególnych przypadkach, gdy  $\alpha = \beta$  wzór (25) przybiera postać identyczną ze wzorem (22) oraz gdy  $\alpha = \beta = 1$  wzór (25) przyjmuje postać identyczną z (23), która opisuje klasyczny równoległy obwód  $RLC$ . Oznacza to, że w szczególnych przypadkach parametrów  $\alpha$  i  $\beta$  rezonans fazy i amplitudy zachodzi dla tej samej częstotliwości. Analiza wzoru (25) pokazuje, że rezonans nie występuje dla wszystkich wartości parametrów  $\alpha$  i  $\beta$ , nie jest to jednak tak prosta zależność, jak w przypadku rezonansu fazy. Warunki wystąpienia rezonansu amplitudy przedstawia rys. 15 (por. rys. 13).



Rys. 15. Warunki istnienia rezonansu amplitudy w równoległym obwodzie  $RL_\beta C_\alpha$  w funkcji ewolucji współczynników  $\alpha$  i  $\beta$ .



Rys. 16. Zależność pulsacji rezonansu amplitudy  $\omega_{\text{rez amp}}$  w funkcji parametru  $\alpha$  dla wybranych wartości rezystancji szeregowej kondensatora  $R_c$  oraz współczynnika  $\beta$ : a.  $\beta = 0.1$ , b.  $\beta = 0.5$ , c.  $\beta = 0.9$  oraz d.  $\beta = 1$ .

W przypadku ogólnym ( $R_C \neq 0$ ) należy rozwiązać nieliniowe równanie (24) dla zadanych wartości parametrów obwodu. Na rys. 16 pokazano wykresy zależności pulsacji rezonansu amplitudy układu z rys. 12 w funkcji  $\alpha$  dla kilku wybranych wartości rzędu  $\beta$ . Widać, że dla wszystkich zadanych wartości parametrów rezonans fazy i amplitudy nie przyjmuje takich samych wartości, co ilustrują zależności z rys. 14 i 16. Dla zbyt dużej rezystancji wewnętrznej kondensatora  $C_\alpha$  rezonans amplitudy również nie występuje, chociaż pulsacja rezonansu amplitudy istnieje dla szerszego zakresu zmienności parametru  $\alpha$  i  $\beta$ , niż w przypadku rezonansu fazy.

## 5. Podsumowanie

Artykuł prezentuje wybrane wyniki przeprowadzonej analizy zjawiska rezonansu fazy i amplitudy w prostych obwodach klasy  $RLC_\alpha$ ,  $RL_\beta C$ , oraz  $RL_\beta C_\alpha$ , z elementami reaktancyjnymi ułamkowego rzędu: indukcyjnością  $L_\beta$  i pojemnością  $C_\alpha$ . Analiza tych obwodów pokazuje, że rezonans zachodzi w nich inaczej, niż w klasycznym, szeregowym obwodzie  $RLC$ , ze względu na większą liczbę parametrów. Dla przyjętego modelu prostego superkondensatora, jest możliwe uzyskanie zależności opisującej częstotliwość w postaci zamkniętej, natomiast przy implementacji modelu opartego o bieguny i zera ułamkowego rzędu, dokładniejszego, ale też bardziej złożonego, uzyskanie wartości częstotliwości rezonansowej jest możliwe z użyciem obliczeń numerycznych. We wszystkich analizowanych układach rezonans fazy nie zachodzi dla tej samej częstotliwości, co rezonans amplitudy, w przypadku ogólnym. Rezonans wystąpi tylko dla wybranych wartości współczynników  $\alpha$  i  $\beta$ . W szczególnych przypadkach, dla  $\alpha$  i  $\beta \rightarrow 1$  wzory upraszczają się do zależności opisujących klasyczny szeregowy i równoległy rezonansowy obwód  $RLC$ . Przy uwzględnieniu rzeczywistej szeregowej rezystancji wewnętrznej  $R_C$  (ESR) superkondensatora, rezystancja może być na tyle duża, że zjawisko rezonansu nie wystąpi, pomimo odpowiednich wartości parametrów  $\alpha$  i  $\beta$ . W kolejnych etapach badań nad prostymi obwodami ułamkowego rzędu zostanie przeprowadzona weryfikacja eksperymentalna uzyskanych wyników analizy zjawiska rezonansu z wykorzystaniem superkondensatorów.

## 6. Literatura

- [1] Radwan A.G., Salama K.W.: *Passive and active elements using fractional  $L_\beta C_\alpha$  circuit*, IEEE Trans. on CAS, Part I, Vol. 58, No. 10, 2011, pp. 2388 – 2397.
- [2] Petras I., Chen Y., Coopmans C.: *Fractional – order memristive systems*, IEEE Conference on Digital Object Identifier EFTA, 2009, pp. 1 – 8.
- [3] Ostalczyk P.: *Zarys rachunku różniczkowo - całkowego ułamkowych rzędów. Teoria i zastosowanie w automatyce*, Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2008.
- [4] Martin R., *Modeling electrochemical double layer capacitor, from classical to fractional impedance*, The 14<sup>th</sup> Mediterranean Electrotechnical Conf., Ajaccio, 4 – 7 May 2008, pp. 61 – 66.
- [5] Schafer J., Kruger K.: *Modeling of coils using fractional derivatives*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 307, 2006, pp. 91 – 98.
- [6] Samarati H., Hajmiri A., Nasserbakht G., Lee T.: *Fractal capacitors*, IEEE Journal of Solid – State Circuits, vol. 33, no. 12, 1998, pp. 2035 – 2041.
- [7] Sarwas G.: *Modelowanie superkondensatorów przy użyciu rachunku różniczkowego ułamkowego rzędu*, Prace Instytutu Elektrotechniki, Zeszyt 239, 2008, pp. 17 – 28.
- [8] Pasko M., Piątek Z., Topór-Kamiński L.: *Elektrotechnika ogólna, część 1*. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2004.
- [9] Walczak J., Jakubowska A.: *Resonance in series fractional order  $RL_\beta C_\alpha$  circuit*, Przegląd Elektrotechniczny, r. 90, vol. 4, 2014, str. 210 - 213.
- [10] Walczak J., Jakubowska A.: *Rezonans w równoległym obwodzie reaktancyjnym ułamkowego rzędu*, Kwartalnik „Elektryka”, r. 59, z. 2-3, 2013, str. 41- 50
- [11] Walczak J., Jakubowska A.: *Analysis of resonance phenomena in series RLC circuit with supercapacitor*, Lecture Notes in Electrical Engineering: Analysis and Simulation of Electrical and Computer Systems, Springer International Publishing Switzerland, Chapter 3, 2015, pp. 27 - 34.
- [12] Walczak J., Jakubowska A.: *Analiza zjawisk rezonansowych w szeregowym obwodzie RLC z superkondensatorem*, Pomiary Automatyka Kontrola, vol.10, 2013, pp. 1105 – 1108.

**ANALIZA PRACY TURBINY GAZOWEJ  
PRZY INTENSYFIKACJI WYTWARZANIA BIOGAZU  
Z WYKORZYSTANIEM ZJAWISKA KAWITACJI**

Dorota Homa<sup>a</sup>, Katarzyna Kalemba<sup>b</sup>, Paweł Mońka<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych

<sup>b</sup> Instytut Inżynierii Wody i Ścieków  
Inżynierii Środowiska i Energetyki  
Politechnika Śląska

dorota.homa@polsl.pl

katarzyna.kalemba@polsl.pl

pawel.monka@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** dezintegracja osadu ściekowego, fermentacja metanowa, kawitacja przepływowa, układ dwupaliwowy, mieszanka paliwowa, symulacja pracy turbiny.

**Streszczenie:**

Światowe zainteresowanie źródłami odnawialnymi sprawiło, że biogaz znalazł się w kręgu zainteresowań wielu badaczy. Gaz fermentacyjny powstający w wyniku fermentacji metanowej wykorzystywany jest do produkcji energii elektrycznej oraz ciepła. Ze względu na to zastosowanie, dąży się do intensyfikacji produkcji biogazu. Poddanie osadu dezintegracji z wykorzystaniem kawitacji prowadzi do skrócenia czasu fermentacji, a co za tym idzie – do intensyfikacji produkcji biogazu. Dodatek osadu zdezintegrowanego skutkuje prawie dwukrotnym wzrostem ilości biogazu.

Przedmiotem analizy przedstawianej pracy jest układ turbiny gazowej, który zasilany jest paliwem będącym mieszaniną gazu ziemnego i biogazu. Celem pracy jest określenie wpływu zmiennej stężenia biogazu w paliwie na poprawną pracę układu turbiny gazowej

**ANALYSIS OF THE GAS TURBINE OPERATION AFTER INTENSIFICATION OF BIOGAS  
PRODUCTION BY MEANS OF CAVITATING FLOW**

**keywords:** sewage sludge disintegration, methane fermentation, flow cavitation, two-fuel system, fuel mixture, gas turbine simulation

## 1. Procesy jednostkowe przeróbki osadów w oczyszczalni ścieków

Proces oczyszczania ścieków jest związany z produkcją osadów ściekowych. Do tej pory nie powstała bezosadowa technologia oczyszczania ścieków. Nie istnieje również sposób przeróbki osadów który całkowicie by eliminował je ze środowiska. Dodatkowo ilość osadów wzrasta w miarę powstawania wysokowydajnych metod biologicznych i chemicznych oczyszczania ścieków [1].

Głównym celem przeróbki osadów ściekowych jest ich przetworzenie na nieszkodliwe produkty końcowe oraz usunięcie ich z oczyszczalni ścieków. Surowe osady są sanitarnie niebezpieczne i mają zdolność do zagniwania. W związku z tym, poddaje się je procesowi stabilizacji, a następnie wybiera sposób ostatecznego usunięcia z oczyszczalni [2].

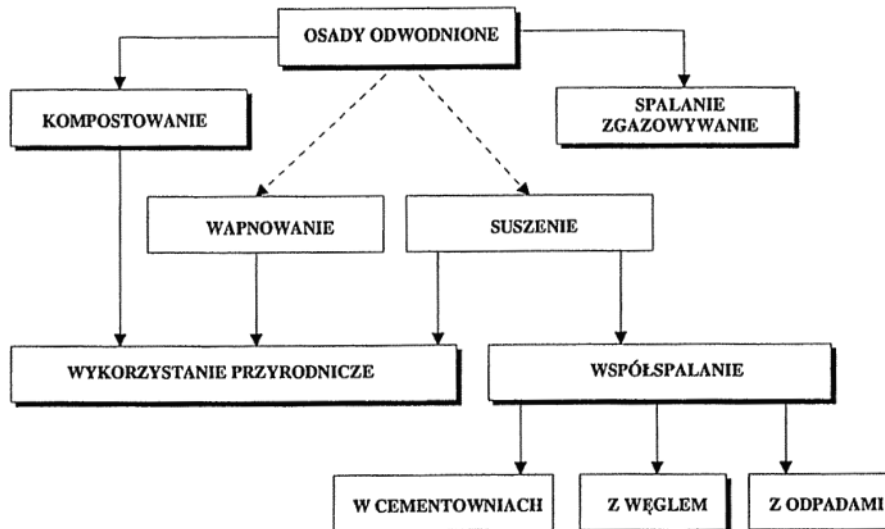
Do przeróbki osadów zalicza się procesy wpływające na zmianę stanu fizycznego oraz chemicznego osadów, tab.1. [1].

Tabela 1. Procesy przeróbki osadu z zachodzącymi zmianami fizycznymi i chemicznymi [1].

Proces przeróbki	Zachodzące zmiany osadów
Zagęszczanie	zmniejszenie objętości osadu (wstępny oraz nadmierny osobno)
Stabilizacja	zmniejszenie zagniwalności i zapachu osadu
Higienizacja	zmniejszenie ilości organizmów chorobotwórczych
Odwadnianie Suszenie Spalanie	zmniejszenie objętości osadu

Proces zagęszczania osadów polega na zwiększeniu zawartości suchej masy w osadzie poprzez usunięcie części wody w niej zawartej. Skuteczne zagęszczanie zmniejsza objętość osadów o 87% [1]. Głównym celem procesu stabilizacji jest zmniejszenie ilości substancji organicznych ulegających biodegradacji. Wiąże się to ze zmniejszeniem zdolności do zagniwania osadów oraz ograniczeniem wydzielania zapachów [1]. Osad ustabilizowany można bezpiecznie składować oraz zagospodarować [2]. Stabilizacja osadów ściekowych może być prowadzona w warunkach tlenowych (stabilizacja tlenowa) oraz beztlenowych (fermentacja metanowa). Proces fermentacji metanowej realizowany jest przy udziale mikroorganizmów, których zadaniem jest przekształcenie związków organicznych zawartych w osadzie w metan, tlenek węgla (IV) oraz wodór i siarkowodor [1]. Proces fermentacji redukuje ilość związków organicznych zawartych w osadzie surowym do 50%. Innymi efektami dobrze wypracowanej komory fermentacyjnej są: gaz fermentacyjny składający się z metanu i dwutlenku węgla w stosunku 70/30%, osad przefermentowany zawierający siarczek żelazawy oraz ciecz osadowa bogata w amoniak [3]. Proces kondycjonowania osadów ma za zadanie zmianę struktury i właściwości osadów w stopniu który pozwala zwiększyć efektywność ich odwadniania. Kondycjonowanie doprowadza do osłabienia sił wiążących wodę z powierzchnią cząstek fazy stałej. Umożliwia to łatwiejsze usunięcie wody w procesach mechanicznego odwadniania [4]. Proces higienizacji osadów ściekowych ma na celu zwiększenie wartości pH oraz zwiększenia suchej masy w osadzie. Głównym i najważniejszym celem tego procesu jest zmniejszenie liczby organizmów chorobotwórczych i zdolności osadów do zagniwania. Proces higienizacji może być prowadzony poprzez dozowanie wapna do osadów. Metoda ta jest stosowana przed wykorzystaniem przyrodniczym i składowaniem. Osad który jest poddany stabilizacji wapnem posiada wysokie pH, dzięki czemu metale ciężkie zostają unieruchomione w osadzie. Trwa to tak długo, jak długo zostanie utrzymane korzystne pH [1]. Proces odwadniania osadów polega na obniżeniu zawartości wody w osadzie w taki sposób aby jego końcowe uwodnienie wynosiło 50-88%. Do procesu odwadniania można zaliczyć: zagęszczanie, odwadnianie właściwe i suszenie [4]. Suszenie osadów ma na celu zmniejszenie objętości oraz masy osadów. Proces ten jednak nie wpływa na skład chemiczny osadów. Osad wysuszony zachowuje swoje

właściwości nawozowe a utracona woda przyczynia się do wzrostu kaloryczności osadu [5]. Osady odwodnione mogą być poddane kompostowaniu, wapniowaniu, suszeniu lub spalaniu, rys. 1.



Rys. 1. Unieszkodliwianie i zagospodarowanie osadów ściekowych [5].

Skład biogazu powstałego podczas procesu fermentacji metanowej to z reguły: 60-70% metanu, 26-36% dwutlenku węgla, 1-10% azotu, 0,1-0,7% tlenu, 0-1% wodoru oraz 0-1% siarkowodoru. Skład biogazu głównie uzależniony jest od składu osadów ściekowych i ich podatności na biochemiczny rozkład beztlenowy [6].

## 2. Kawitacja przepływowa

Kawitacja jest to zjawisko opisane już w 1894 r. przez Osborna Reynoldsa. Jest ono wywołane zmianami pola ciśnienia w przepływie. Na kawitację składa się zarówno powstawanie, wzrost i zanik pęcherzyków lub innych obszarów zamkniętych (kawern) w których znajduje się para cieczy, a także rozpuszczone w niej gazy. Pęcherze pary rosną w obszarach, w których panuje ciśnienie niższe od wartości krytycznej, a później zapadają się w obszarze ciśnienia większego od wartości krytycznej. Powstawanie pęcherzy ma przebieg łagodny, natomiast ich zapadanie się jest zjawiskiem gwałtownym o charakterze implozji. Wartość krytyczna ciśnienia zależy od wielu czynników, przede wszystkim od rodzaju cieczy oraz jej temperatury, ale także od zawartości rozpuszczonych w niej gazów i ciał stałych oraz od sposobu wywoływania kawitacji.

Ze względu na sposób wywoływania kawitacji wyróżniamy kawitację:

- przepływową,
- wibracyjną,
- wirową,
- ultradźwiękową.

Szczególne zainteresowanie w procesie dezintegracji osadów ściekowych wzbudza kawitacja przepływowa polegająca na tworzeniu się pęcherzyków pary w przepływie na skutek spadku ciśnienia wywołanego zwiększeniem prędkości cieczy. Wzajemne zmiany prędkości i ciśnienia statycznego w przepływie opisuje równanie Bernoulliego, będące równaniem zachowania energii zapisanym dla strugi płynu znajdującej się w polu grawitacyjnym. Dla dwóch przekrojów strugi ma ono następującą postać [7]:

$$\frac{p_1}{\rho g} + \frac{c_1^2}{2g} + z_1 = \frac{p_2}{\rho g} + \frac{c_2^2}{2g} + z_2 + \Delta h \quad (1)$$

gdzie:

- $p_1, p_2$  – ciśnienie statyczne w przekroju 1 oraz 2,
- $c_1, c_2$  – prędkość cieczy w przekroju 1 oraz 2,
- $z_1, z_2$  – wysokość położenia środka strugi,
- $\Delta h$  – straty liniowe oraz miejscowe w przepływie,
- $\rho$  – gęstość cieczy,
- $g$  – przyspieszenie ziemskie.

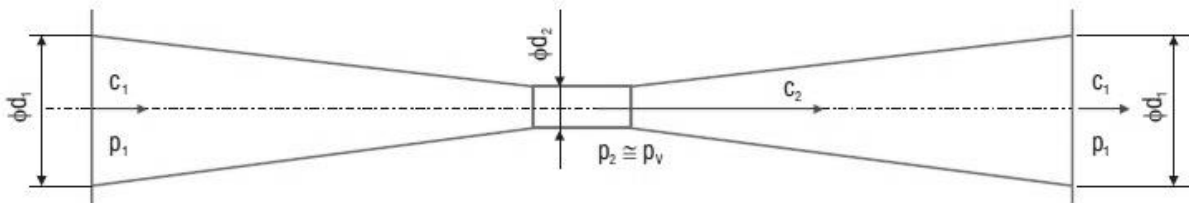
Z równania Bernoulliego wynika, że jeżeli ciecz przepływa poziomo (wysokość położenia z nie zmienia się), to wraz ze wzrostem prędkości „ $c$ ” następuje spadek ciśnienia „ $p$ ”. Przyspieszenie strugi przepływającej ze stałym natężeniem można uzyskać zmniejszając pole jej przekroju, co wynika z równania ciągłości [7]:

$$c_1 A_1 = c_2 A_2 \quad (2)$$

gdzie:

$A_1, A_2$  – pole przekroju 1 oraz 2.

Kawitację można zaobserwować w zwężce Venturiego (zbieżno-rozbieżnej), w której wielkość najmniejszego przekroju dobrana jest w taki sposób, by zapanowało w nim ciśnienie równe lub niższe od ciśnienia krytycznego, potrzebnego do rozwoju kawitacji. Schemat zwężki Venturiego przedstawiono na rys. 2.

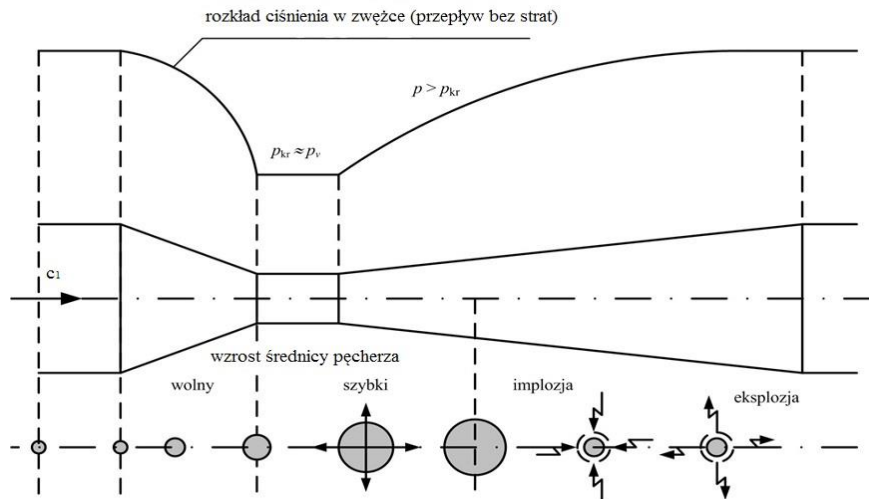


Rys.2. Schemat zwężki Venturiego o przekroju kołowym.

W skutek spadku ciśnienia w konfuzorowej części zwężki zaczynają się pojawiać gazowe zarodki kawitacji, czyli pęcherzyki o średnicach  $10^{-6}$  do 0,1 mm [8]. W przewężeniu zwężki ciśnienie cieczy może osiągnąć wartość krytyczną, która prowadzi do nagłego wzrostu pęcherzyków w wyniku parowania cieczy na ich powierzchni. Następnie pęcherzyk przepływa do części dyfuzorowej zwężki, w której ciśnienie się zwiększa. Dochodzi wtedy do kondensacji pary i implozyjnego zapadania się pęcherzyka. Kondensacja prowadzi do nagłego zmniejszenia się objętości pęcherzyka, naokoło niego powstaje strefa o bardzo niskim ciśnieniu. W tą strefę napływa ciecz z ogromną prędkością kilkuset metrów na sekundę, powodując kompresję pozostałych gazów. Silnie sprężony gaz do ciśnienia kilkuset megapaskali ulega ekspansji, powodując eksplozywny wzrost pęcherzyka. W wyniku bezwładności cieczy następuje spadek ciśnienia, co prowadzi do ponownego parowania na powierzchni rosnącego pęcherzyka. Wzrost i zapadanie się pęcherzyka powtarza się wielokrotnie, z wysoką częstotliwością. Obszar kawitacji może sięgać daleko poza obszar najmniejszego przekroju. Rozwój pęcherzy kawitacyjnych oraz ich zanik wzdłuż zwężki przedstawiono na rys. 3.

W technice pompowej oraz w turbinach wodnych generowane przez kawitację fale ciśnienia są niepożądane, prowadzą do erozji ścianek kanału i łopatek, drgań i hałasu. Istnieją jednak procesy w których zastosowanie warunków sprzyjających kawitacji jest uzasadnione. Jednym z nich jest proces dezintegracji osadów ściekowych.

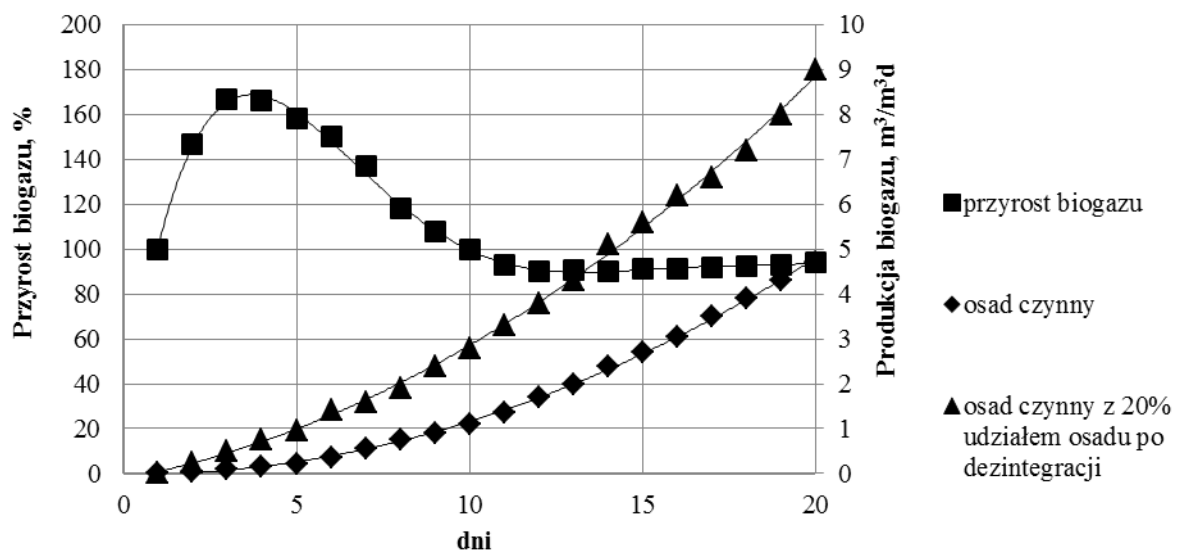




Rys.3. Powstawanie, wzrost oraz zanik pęcherzy wzdłuż długości zwężki [8].

### 3. Intensyfikacja produkcji biogazu.

Wywołanie zjawiska kawitacji jest podstawą dezintegracji hydrodynamicznej. Wskutek powstawania i zapadania się pęcherzy pary dochodzi do rozerwania komórek i uwolnienia znajdujących się w nich substancji organicznych do otoczenia, co może w znaczący sposób wpłynąć na proces hydrolizy, będący jednym z etapów fermentacji osadów. W [9] pokazano, że poddanie osadu dezintegracji z wykorzystaniem kawitacji prowadzi do skrócenia czasu fermentacji, a co za tym idzie – do intensyfikacji produkcji biogazu. Porównano produkcję biogazu z próbki osadu czynnego nie zawierającego osadu zdeintegrowanego oraz produkcję z próbki, w której 20% objętości stanowił osad zdeintegrowany w zwężce kawitacyjnej. Zmiany produkcji biogazu zaobserwowane przez 20 dni przedstawione na rys. 4. W próbce gdzie 100% objętości zajmował osad czynny produkcja wyniosła  $4,73 \text{ dm}^3/\text{dm}^3\text{d}$ , natomiast w próbce z 20% dodatkiem osadu zdeintegrowanego -  $9,04 \text{ m}^3/\text{dm}^3\text{d}$ . Dodatek osadu zdeintegrowanego skutkował prawie dwukrotnym wzrostem ilości biogazu. Zaobserwowano, że tendencja ta była trwała i utrzymywała się w całym badanym zakresie. Pozwala to pozytywną ocenę możliwości zastosowania kawitacji przepływowej w oczyszczalniach ścieków i układach zagospodarowania osadów ściekowych.



Rys.4. Zmiany produkcji biogazu dla dwóch zastosowanych próbek. [9]

#### 4. Perspektywa rozwoju turbin gazowych

Coraz częściej wykorzystywane w energetyce zawodowej są turbiny gazowe, które mogą być zasilane zarówno paliwem gazowym, ciekłym jak i stałym np.: węglem kamienny, który to uprzednio poddaje się zgazowaniu.

Układy turbiny gazowej składają się z: sprężarki, komory spalania oraz turbiny nazywanej również ekspanderem. Zasada działania prostego otwartego układu turbiny gazowej opiera się o sprężanie powietrza atmosferycznego do wymaganego ciśnienia podawanego do komory spalania, do której dostarczane jest paliwo o tym samym ciśnieniu. Następuje spalenie przygotowanej mieszanki i powstałe spaliny kierowane są do turbiny w celu ich rozprężenia - konwersji energii ciepła spalin na energię mechaniczną. Poprzez wał napędzana jest zarówno sprężarka jak i generator. Gorące spaliny odprowadzane są przez komin do atmosfery. Sprawność układu turbiny gazowej można zwiększyć stosując tzw. wymiennik regeneracyjny. Należy jednak mieć na uwadze, że tego typu rozwiązanie można stosować przy odpowiednio niskim sprężu sprężarki. Można wyróżnić również układy gazowo-parowe, składające się z opisanej turbiny gazowej oraz z części parowej. Układy te charakteryzują się znacznie wyższą sprawnością poprzez wykorzystanie energii spalin do wytworzenia pary w kotle odzyskowym i w dalszym etapie do napędu turbiny parowej [10, 11].

W Krajowym Systemie Elektroenergetycznym pracuje coraz to większa ilość instalacji zasilanych gazem ziemnym. Wyróżnić można elektrociepłownie zawodowe dużych mocy takie jak: EC Zielona Góra, EC Rzeszów, EC Gorzów, EC Nowa Sarzyna czy EC Lublin. W roku 2012 udział gazu ziemnego w produkcji elektryczności osiągnął poziom 3,9%. Uwzględniając planowaną realizację celów klimatycznych Unii Europejskiej oraz politykę energetyczną Polski spodziewać się można znaczącego wzrostu wykorzystania gazu do poziomu 6,6% w roku 2030. Agencja Rynku Energii przewiduje wzrost nawet do 10%. Potwierdzenia powyższych danych można szukać w strategiach rozwoju koncernów energetycznych, które to zdecydowały się inwestować w technologie oparte o turbiny gazowe. Aktualnie planowane lub realizowane to: EC Stalowa Wola, Elektrownia Łagisza, ZA Puławy, EC Żerań, PKE Orlen Włocławek, EC Bydgoszczy i EC Grudziądz. Zależy zwrócić uwagę na znaczącą ilość przedsiębiorstw, które to w swojej strukturze wykorzystują turbiny gazowej małej mocy. Wyróżnić tu można biogazownie, oczyszczalnie ścieków, wysypiska odpadów, kopalnie węgla kamiennego. Dodatkowo uwzględniając stan polskich sieci elektroenergetycznych układy turbin gazowych z powodzeniem mogą być stosowane jako lokalne źródła energii. Perspektywy i możliwości rozwoju turbin gazowych są bardzo szerokie i można stwierdzić, iż dominującą technologią energetyczną w naszym kraju [11, 12, 13, 14].

Dynamiczny rozwój turbin gazowych i daleko sięgające plany inwestycyjne w układy oparte na turbinach gazowych podyktowane są nie tylko wspomnianymi wcześniej przesłankami, ale przede wszystkim szerokim wachlarzem zalet jak np. [10, 11, 15, 16]:

- bardzo niskie koszty inwestycyjne dla jednostek dużych mocy – 500 tys. €/MW<sub>netto</sub>, (układu gazowo-parowe: 900 tys. €/MW<sub>netto</sub> , bloki węglowe: 1500 tys. €/MW<sub>netto</sub> , bloki jądrowe 3500 tys. €/MW<sub>netto</sub>),
- kompaktowe rozmiary – mała powierzchnia pod zabudowę,
- wysoki współczynnik mocy do masy
- małe obciążenie fundamentu – możliwość budowy w mało korzystnych warunkach geologicznych,
- szybki czas budowy dla jednostek dużych mocy – 24÷36 miesięcy (bloki węglowe: 50÷60 miesięcy, bloki jądrowe 80÷120 miesięcy),
- łatwość obsługi i automatyzacji instalacji,
- bardzo krótki czas rozruchu – ze stanu ziemnego: 60 min, z gorącego: 10 min (układy gazowo-parowe ze stanu zimnego: 150 min, z gorącego 45 min bloki węglowe: ze stanu zimnego 300min, z gorącego 45min),
- elastyczność pracy,
- wysoka niezawodność i dyspozycyjność,

- duże zdolności regulacyjne w krajowym systemie elektroenergetycznym,
- żywotność – blisko 30 lat,
- duża elastyczność w rodzaju stosowanego paliwa,
- niskie koszty obsługi,
- korzystne charakterystyki ekologiczne

emisja  $\text{CO}_2 < 400\text{kg/MWh}$ , (bloki węglowe  $\sim 800\text{ kg/MWh}$ )

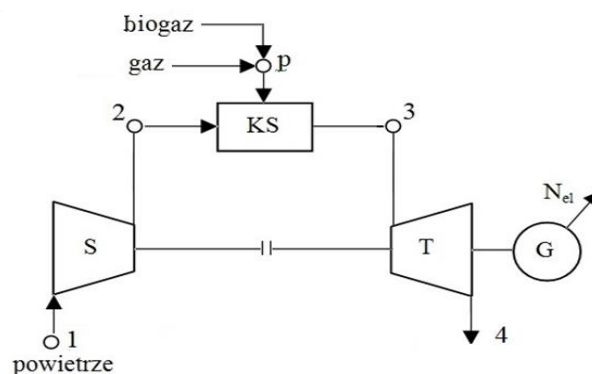
niska emisja  $\text{NO}_x$  oraz brak emisji  $\text{SO}_2$  i pyłów

Należy zwrócić uwagę, iż turbiny gazowe pomimo bardzo dobrych referencji w kwestii uniwersalności zastosowania posiadają pewne wady, które niejednokrotnie przyczyniają się do zaniechania wykorzystania opisywanej technologii przy budowie nowych mocy wytwórczych. Główna kwestia dotyczy sytuacji politycznej na arenie międzynarodowej przekładającej się na bezpieczeństwo dostaw paliwa, gdyż jedynie 30% krajowego zapotrzebowania na gaz pochodzi ze złóż rodzimych, a blisko trzy czwarte surowca należy importować za wschodniej granicy. Alternatywą dla gazu zimnego pochodzącego z importu może być wykorzystanie biogazu wytwarzanego w biogazowniach, oczyszczalniach ścieków oraz na składowiskach odpadów. Wysoka cena gazu jak i trudności z jej prognozowaniem w dłuższym okresie czasu nie wpływają pozytywnie na realizację inwestycji. Ponadto turbiny gazowe posiadają wady natury technicznej, do których można zaliczyć [10, 11, 16]:

- duża zmienność mocy wytwarzanej w zależności od parametrów otoczenia, w szczególności temperatury zewnętrznej,
- wysokie ciśnienie paliwa podawanego do komory spalania,
- istotna różnica w sprawności energetycznej układu przy zmiennym obciążeniu.

## 5. Model matematyczny analizowanej turbiny gazowej

Przedmiotem analizy przedstawianej pracy jest układ turbiny gazowej, który zasilany jest paliwem będącym mieszaniną gazu ziemnego i biogazu. Celem pracy jest określenie wpływu zmiennego stężenia biogazu w paliwie na parametry pracy prostego układu turbiny gazowej. Schemat omawianego układu przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Schemat analizowanej turbiny gazowej.

(S – sprężarka, KS – komora spalania, T – turbina/ekspander, G – generator)

Do procesu modelowania wykorzystano kod komercyjny Epsilon Professional firmy Stead [18] oraz odpowiednio przygotowane arkusze kalkulacyjne [19]. Pozwoliło to na wyznaczenie podstawowych parametrów pracy układu. Dodatkowo wykorzystane oprogramowanie umożliwiło ocenę wpływu zmiany składu spalanego paliwa na parametry instalacji.

W przeprowadzonej analizie przyjęto model mikroturbiny gazowej. Dane wejściowe do obliczeń przedstawiono w tab. 2. W skład układu, poza podstawowymi komponentami, takimi jak sprężarka, komora spalania, ekspander i generator, wchodzi również punkt przygotowania paliwa do którego podawany jest gaz ziemny oraz biogaz.

W pracy jako paliwo podstawowe założono gaz ziemny wysokometanowy typu E [17] (dawniej GZ-50) o składzie: metan  $\text{CH}_4$  99%, etan  $\text{C}_2\text{H}_6$  1%, azot  $\text{N}_2$  1%, którego wartość opałowa wynosi ok. 49,5 MJ/kg. Paliwem mieszanym z gazem ziemnym był biogaz (metan  $\text{CH}_4$  65%, dwutlenek węgla  $\text{CO}_2$  30%, azot  $\text{N}_2$  3%, tlen  $\text{O}_2$  2%), który podawany było w zakresie 0÷50% całkowitego strumienia masowego paliwa dostarczanego do komory spalania. Wartość opałowa biogazu wynosi ok. 32,5 MJ/kg, więc jego zastosowanie, jako składnika paliwa prowadzi do obniżenia wartości opałowej mieszanki. Wprowadzono parametr  $X_{\text{BioG}}$ , który określa udział masowy biogazu w paliwie podawanym do komory spalania.

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

Wartością stałą w obliczeniach jest moc elektryczna netto na zaciskach generatora wynosząca 2,5 MW. Utrzymanie stałej mocy generatora jest możliwe dzięki korekcji strumienia masowego gazu zimnego podawanego do komory spalania.

Tabela. 2. Założenia do obliczeń układu turbiny gazowej.

Parametr	Wartość	Parametr	Wartość
Moc elektryczna, $N_{el}$	2,5 MW	Sprawność izentropowa sprężarki, $\eta_{is}$	88%
Wartość opałowa gazu ziemnego, $W_{d\_GZ}$	49,49 MJ/kg	Sprawność mechaniczna sprężarki, $\eta_{ms}$	99%
Wartość opałowa biogazu, $W_{d\_BioG}$	32,509 MJ/kg	Sprawność generatora, $\eta_G$	99%
udział biogazu w paliwie, $X_{\text{BioG}}$	0÷50%	Straty ciepła w komorze spalania	1%
Stosunek ciśnień w sprężarce, $\beta$	14	Straty ciśnienia w komorze spalania	1%
Temperatura spalin za KS, $t_3$	1100°C	Ciśnienie spalin na wylocie z TG, $p_4$	1,16 bar
Temperatura spalin za ekspanderem, $t_4$	516°C	Ciśnienie powietrza, $p_1$	1,15 bar
Sprawność izentropowa ekspandera, $\eta_{iT}$	90%	Temperatura otoczenia, $t_{ot}$	15°C
Sprawność mech. ekspandera, $\eta_{mT}$	99%		

## 6. Wpływ wybranych parametrów na działanie układu

W Tabeli 3 zostały zawarte dane wejściowe do modelu jak wyjściowe przeprowadzonych obliczeń jak i podstawowe wskaźniki oceny pracy układu. Pierwsza, wyszczególniona kolumna przedstawia dane projektowe, dla których to turbina gazowa osiąga parametry nominalne.

Zgodnie z danymi przedstawionymi w tab. 3 strumień masowy gazu ziemnego GZ50 oraz biogazu był kontrolowany w sposób umożliwiający uzyskanie mocy elektrycznej 2,5 MW na zaciskach generatora przy jednoczesnym zachowaniu udział biogazu w paliwie  $X_{\text{BioG}}$  w zakresie 0÷50%.

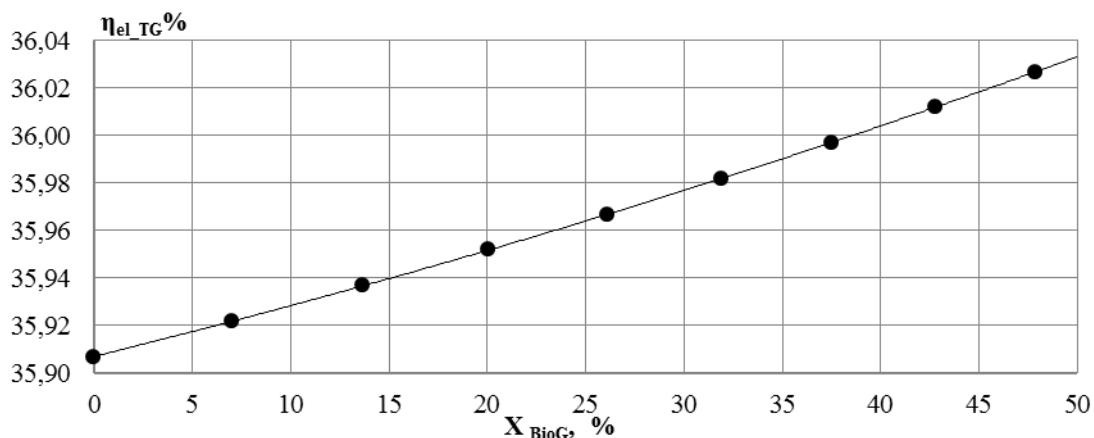
Podstawowym parametrem opisującym pracę układu turbiny gazowej jest sprawność wytwarzania elektryczności netto  $\eta_{el\_TG}$  wynosząca 35,91% przy zasilaniu paliwem składającym się wyłącznie z gazu zimnego GZ50 ( $X_{\text{BioG}}=0\%$ ) o wartości opałowej 49,5 MJ/kg. Zgodnie z przedstawionymi założeniami modelowany układ poddano analizie wrażliwości na zmianę wartości opałowej paliwa poprzez domieszkę biogazu w zakresie  $X_{\text{BioG}}=0\div 50\%$ .

Tabela 3. Wybrane parametry modelowanego układu turbiny gazowej.

Parametr	Jedn.	Dane wejściowe									
$\dot{m}_{GZ50}$	kg/s	0,14	0,13	0,13	0,12	0,11	0,11	0,10	0,09	0,09	0,085
$\dot{m}_{BioG}$	kg/s	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,085
Parametr	Jedn.	Dane wyjściowe									
$X_{BioG}$	%	0	14	20	26	32	37	43	48	48	50
$\dot{m}_{pali}$	kg/s	0,139	0,143	0,146	0,150	0,153	0,157	0,160	0,164	0,167	0,169
$W_d$	MJ/kg	49,5	48,3	47,2	46,1	45,1	44,1	43,1	42,2	41,4	40,9
$\eta_{el\_TG}$	%	35,91	35,92	35,94	35,95	35,97	35,98	36,00	36,01	36,03	36,03
$N_{el\_TG}$	MW	2,47	2,48	2,48	2,48	2,48	2,49	2,49	2,49	2,49	2,49
$N_{m\_S}$	MW	2,99	2,99	2,99	2,99	2,99	2,99	2,99	2,99	2,99	2,99
$\dot{m}_{pow\_1}$	kg/s	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75	7,74	7,74	7,74	7,74
$\lambda$	-	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
$\beta$	-	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
$\dot{m}_{spal\_4}$	kg/s	7,89	7,89	7,90	7,90	7,90	7,90	7,90	7,91	7,91	7,91
$t_2$	°C	386	386	386	386	386	386	386	386	386	386
$t_3$	°C	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100
$t_4$	°C	517	517	517	517	517	517	517	517	517	517

Na Rys. 6 przedstawiono zależność sprawności wytwarzania energii elektrycznej  $\eta_{el\_TG}$  w funkcji udział biogazu w paliwie  $X_{H_2}$ . Zastosowanie domieszki biogazu na poziomie  $X_{BioG} = 50\%$  skutkuje przyrostem sprawności o 0,13 punktu procentowego. Wartość opałowa paliwa podawanego do komory spalania w zależności od udział biogazu w paliwie  $X_{BioG}$  ulega zmianie w zakresie  $40,9 \div 49,5$  MJ/kg. Na minimalny wzrost sprawności wytwarzania energii elektrycznej wpływają dwa przeciwstawne zjawiska. Obniżenie wartości opałowej paliwa przyczynia się do spadku  $\eta_{el\_TG}$  który kompensowany jest przez rosnący strumień masy paliwa przekładający się na większy strumień spalin  $\dot{m}_{spal}$  kierowany do ekspandera.

Dzięki zastosowaniu osadu zdeintegrowanego przy użyciu zwięźki kawitacyjnej uzyskano przyrost wytwarzanego biogazu. Z dostępnego osadu ściekowego wyprodukowano ilość biogazu, która umożliwia zasilanie turbiny gazowej strumieniem masowym wynoszącym 0,085 kg/s (stanowi to wartość blisko o 52% większą od bazowego strumienia biogazu podawanego do komory spalania). Wykorzystanie gazu fermentacyjnego przyczynia się do zmniejszenia strumienia zużywanego gazu ziemnego przy zachowaniu stałej mocy na zaciskach generatora. Przy założonym udziale masowym biogazu wynoszącym  $X_{BioG} = 50\%$  oraz czasie pracy w roku równego  $t = 8000$  h/a możliwa jest oszczędność gazu ziemnego w skali roku na poziomie 1,18 mln  $m^3$ , co w konsekwencji przełoży się na uzyskanie znaczącego zysku finansowego.


 Rys. 6. Sprawność wytwarzania elektryczności  $\eta_{el\_TG}$  w zależności od udział biogazu w paliwie  $X_{BioG}$ .



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

## 7. Podsumowanie

W pracy przedstawiono możliwość integracji układu turbiny gazowej z instalacją do wytwarzania biogazu w oczyszczalni ścieków. Na podstawie przeprowadzonych analiz z wykorzystaniem modelu matematycznego zawartego w oprogramowaniu Epsilon Professional można stwierdzić, iż jest możliwa praca turbiny gazowej zasilanej paliwem będącym mieszaniną gazu ziemnego i biogazu.

Dodatkowo, zastosowanie zwężki kawitacyjnej do dezintegracji osadu przyczynia się do znaczącego zwiększenia ilości wytwarzanego biogazu. Przekłada się to na możliwość obniżenia kosztów paliwowych związanych z zakupem mniejszej ilości paliwa, jakim jest gaz ziemny.

Wyniki przeprowadzonej analizy przydatne są do interpretacji pracy układów turbiny gazowej zasilanej paliwem różnym od nominalnego.

## Literatura

- [1] Miksch K., Sikora J.: *Biotechnologia ścieków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010
- [2] Dymaczewski Z., Sozański M.: *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*, wyd. PZITS, Oddział w Poznaniu, Poznań 1998.
- [3] Heidrich Z., Nieścier A.: *Stabilizacja beztlenowa osadów ściekowych*, Monografie. Seria: Wodociągi i kanalizacja nr 4, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Warszawa 1999.
- [4] Bień J., Stępiak L., Wolny L.: *Ultradźwięki w dezynfekcji wody i preparowaniu osadów ściekowych przed ich odwodnieniem*, Seria Monografie nr 37, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 1995.
- [5] Bień J., Wystalska K.: *Osady ściekowe. Teoria i praktyka*, Częstochowa 2011.
- [6] Bień J., Matysiak B., Wystalska K.: *Stabilizacja i odwadnianie osadów ściekowych*, Seria Monografie nr 60, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 1999.
- [7] Gryboś R., *Mechanika Płynów*, Politechnika Śląska Skrypty Uczelniane, wydanie VII, Gliwice 1991
- [8] Tietze T., materiały do wykładu *Techniczna Mechanika Płynów*, Politechnika Wroclawska
- [9] Mirota K., Grubel K., Machnicka A., *Badania i ocena możliwości stosowania zwężki kawitacyjnej do intensyfikacji procesu fermentacji osadów ściekowych*, Ochrona Środowiska Vol. 33, 2011.
- [10] Chmielniak T., *Technologie Energetyczne*, WNT, Warszawa 2008;
- [11] Mońka P., *Modelowanie układu turbiny gazowej*, Nowe Horyzonty Energetyki, Szczyrk 2014
- [12] Agencja Rynku Energii S.A.: *Aktualizacja Prognozy zapotrzebowania na paliwa i energie do roku 2030*, Warszawa, wrzesień 2011
- [13] Ministerstwo Gospodarki: *Polityka energetyczna Polski do 2030 roku*. Załącznik do uchwały nr 202/2009 Rady Ministrów z dnia 10 listopada 2009 r. Warszawa, 2009
- [14] Rynek Energii Elektrycznej. Centrum Informacji o Rynku Energii. <http://www.rynek-energii-elektrycznej.cire.pl>. Stan na: 22.06.2014 r.
- [15] Kotowicz J. Job M.: *Zero-emisyjna elektrownia gazowo-parowa ze spalaniem tlenowym i jednocieśnieniowym kotłem odzyskowym*, III Konferencja Naukowa Techniczna, Kraków 2013
- [16] Badyda K., Miller A.: *Energetyczne turbiny gazowe oraz układy z ich wykorzystaniem*, KAPRINT, Lublin 2011
- [17] PGNiG [08.12.2014], [www.pgnig.pl](http://www.pgnig.pl);
- [18] Epsilon® Professional, version 20.03, STEAG Energy Services GmbH;
- [19] Microsoft Office Excel 2010;





## OTRZYMANIE WYPEŁNIACZA $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ METODĄ REDUKCJI CHEMICZNEJ AZOTANU SREBRA

mgr inż. Katarzyna Basa<sup>a</sup>, mgr inż. Magdalena Szindler<sup>a</sup>, mgr inż. Magdalena Zorychta<sup>a</sup>

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Grzegorz Chladek<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

Wydział Mechaniczny Technologiczny

Politechnika Śląska

e-mail: katarzyna.basa@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** redukcja chemiczna azotanu srebra, wypełniacz  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ag}$ , odporność przeciwdrobnoustrojowa, stomatologia.

**Streszczenie:** W pracy opisano otrzymanie cząstek srebra osadzonych na nośniku w postaci tlenku glinu. Zbadano morfologię (przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego) wraz ze składem chemicznym (spektrometrem EDS) dwóch proszków:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , który poddano procesowi mielenia w planetarnym młynku kulowym celem rozdrobnienia wielkości ziarn oraz wypełniacza  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ag}$  otrzymanego metodą redukcji chemicznej azotanu srebra. Otrzymany wypełniacz, ze względu na dobre własności grzybobójcze i bakteriobójcze może być aplikowany do materiałów stomatologicznych w celu podwyższenia odporności przeciwdrobnoustrojowej.

**FILLER  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$  USED TO ENHANCE ANTI-MICROBIAL RESISTANCE IN DENTISTRY, PRODUCED BY THE CHEMICAL REDUCTION OF SILVER NITRATE**

**keywords:** the chemical reduction of silver nitrate, powder  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ , antimicrobial resistance, dentistry.

## Wprowadzenie

Rozwój medycyny umożliwił leczenie wielu schorzeń, które kiedyś uznawane były za nieuleczalne. Szczególną uwagę należy zwrócić na nanomedycynę, gałęzią której jest nanostomatologia. Dzięki takiej technologii możliwe jest osiągnięcie doskonałych efektów w leczeniu przy zastosowaniu materiałów o dużo lepszych właściwościach fizyko-chemicznych i biologicznych [11].

Obecnie istnieje duże zapotrzebowanie na materiały o zwiększonej odporności przeciwbakteryjnej, ze względu na występujące skupiska różnych mikroorganizmów na płytach protez, które są częstym problemem u wielu pacjentów. Od kilku lat nanocząstki srebra znajdują się w centrum zainteresowania. Ich niewielkie rozmiary, przyczyniają się do wyższej aktywności chemicznej [1-2].

Jako nanowypełniacze w przemyśle stomatologicznym najczęściej używa się materiałów na bazie krzemionki, srebra, węgla, tytanu, złota, miedzi, glinu, cyrkonu [11].

A Sodagar wraz z wsp. [12] wykonali badanie wpływu nanocząstek srebra na właściwości mechaniczne polimetakrylanu metylu. Istotną kwestią jest ich wpływ na właściwości mechaniczne tworzywa akrylowego. W przeprowadzonym doświadczeniu dodatek nanocząstek srebra obniżył właściwości wytrzymałościowe dla jednego z badanych tworzyw akrylowych [12]. Obok nanocząstek srebra badano również dodatek nanocząsteczek  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  na właściwości mechaniczne tworzyw akrylowych [3].

Srebro koloidalne posiada działanie antyreumatyczne i przeciwzapalne. Obszar działania cząstek srebra obejmuje grzyby oraz wiele bakterii Gram-dodatni i Gram-ujemny. Udowodniono również destrukcyjne działanie srebra w stosunku do wirusów, na drodze zaburzenia ich katalitycznej zdolności rozkładu lipowo-białkowego [5, 8].

Srebro znalazło zastosowanie w kosmetologii w leczeniu łojotokowego zapalenia skóry lub trądziku [3]. Ze względu na swoje właściwości antybakteryjne obecnie badane są jako dodatek do matryc. Najważniejsze obszary ich zastosować obejmują pokrycia implantów, materiały opatrunkowe oraz powłoki przeciwporostowe [4].

Nanocząstki nie są stosowalne w przypadku wielu materiałów gdyż mogą być usunięte w trakcie ich eksploatacji. Problemem jest również ich skłonność do aglomeracji, co powoduje utratę aktywności biologicznej danego materiału. Dlatego wymagane jest trwale wbudowanie nanocząstek w powierzchnię materiału. Rozwiązać problem można poprzez zastosowanie nośnika nanocząstek srebra [4].

Spośród obojętnych nieorganicznych nośników interesujący jest tlenek glinu. Do osadzania nanocząstek srebra używano takich form jak porowate kształtki, igły czy sfery [6-7, 10]. Nanocząstki  $Al_2O_3$  charakteryzują się rozwiniętą powierzchnią właściwą i są opisywane jako najbardziej inertyny materiał dla ludzkiego organizmu, posiadający dobrą biokompatybilność [3, 9].

Nanocząstki wypełniacza  $Al_2O_3$ -Ag jako surowiec do produkcji nanokompozytów o szerokim biobójczym spektrum działania, może znajdować szerokie zastosowanie w medycynie, farmacji, filtracji, przemyśle petrochemicznym oraz szeroko rozumianej chemii gospodarstwa domowego [10].

## Metodyka badań

Substratem do przygotowania materiału do badań był proszek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (SIGMA-ALDRICH). Celem rozdrobnienia ziarna proszek poddano mieleniu na planetarnym młynku kulowym (PULVERISETTE, firmy Fritsch) (rys.1) z prędkością obrotową wynoszącą 200 obr/min, stosując trzy różne czasy mielenia wynoszące 90 min, 270 min, 720 min oraz kulki mielące o średnicy 10 mm wykonane z  $\text{ZrO}_2$ . Stosunek wagowy masy kulek do masy mielonego materiału wynosił 1:20.

Następnie na tak otrzymanym nośniku osadzono cząstki srebra metodą chemicznej redukcji azotanu srebra. Do 50 ml wody dejonizowanej dodano 1g proszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i wymieszano bagietką przez 5 min do uzyskania jednorodnej zawiesiny. Dodano 50 ml wodnego roztworu  $\text{AgNO}_3$  (0,1 M, Chempur) a następnie 5 ml wodnego roztworu formaliny (36-38%, POCH) w celu powstania i osadzenia cząstek srebra na nośniku. Zawiesinę mieszano bagietką przez  $5 \pm 1$  min i odstawiono na 24h. Po upływie tego czasu zlano ciecz z nad osadu, przemyto go wodą dejonizowaną. Zawiesinę odstawiono na 5h i drugi raz przeprowadzono dekantację. Ostatnim etapem było suszenie otrzymanego wypełniacza przez 48h w temperaturze  $45^\circ\text{C}$  w suszarce (POL-EKO-APARATURA SP.J, typ SLW53 TOP+). Schemat według, którego prowadzono proces przedstawiono na rys. 3.

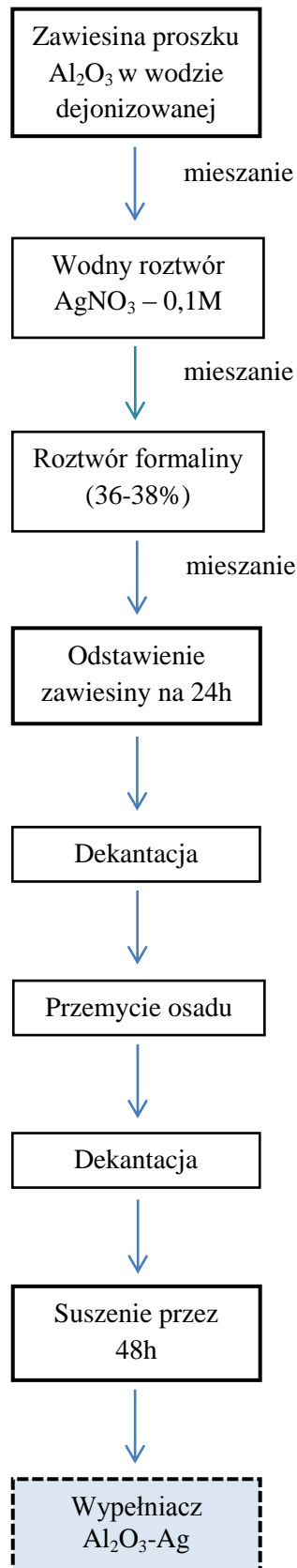


Rys. 1. Planetarny młynek kulowy

Powierzchnię proszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i wypełniacza  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ag}$  zbadano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego Supra 35 firmy Zeiss (rys.2) w trybie In Lens, przy napięciu przyspieszającym 1-3kV oraz odległości działa od próbki  $\text{WD}=3-6\text{mm}$ . Badania składu chemicznego wykonano spektrometrem EDS przy napięciu przyspieszającym 15-20kV oraz odległości działa od próbki  $\text{WD}=15\text{mm}$ . Wielkość ziarna mierzono liniowo wzdłuż najdłuższej przekątnej dla losowo wybranych 20 ziarn.



Rys. 2. Elektronowy mikroskop skaningowy Supra 35, Zeiss

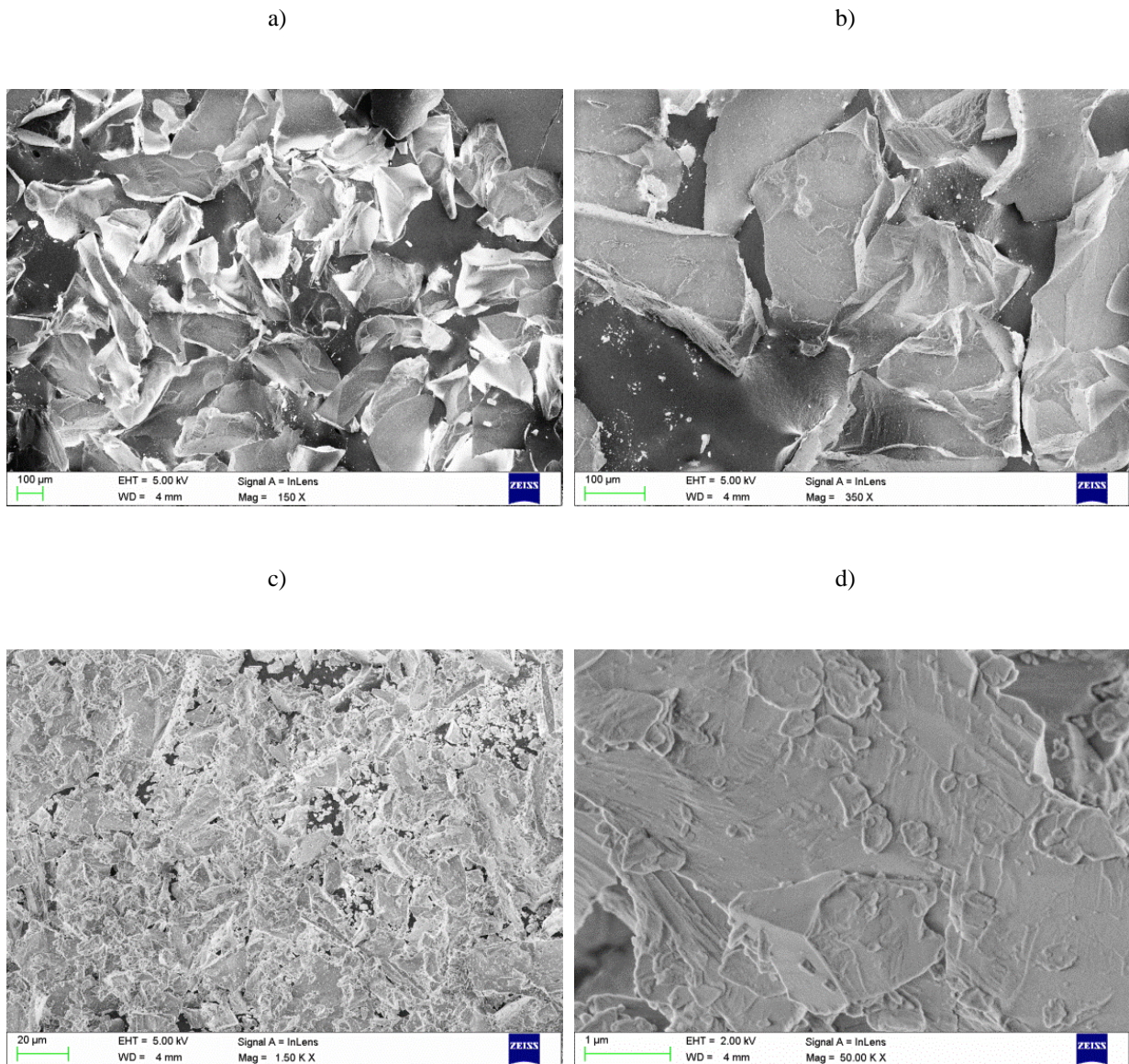


Rys. 3. Schemat procesu wytwarzania wypełniacza  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ag}$  metodą chemicznej redukcji azotanu srebra.



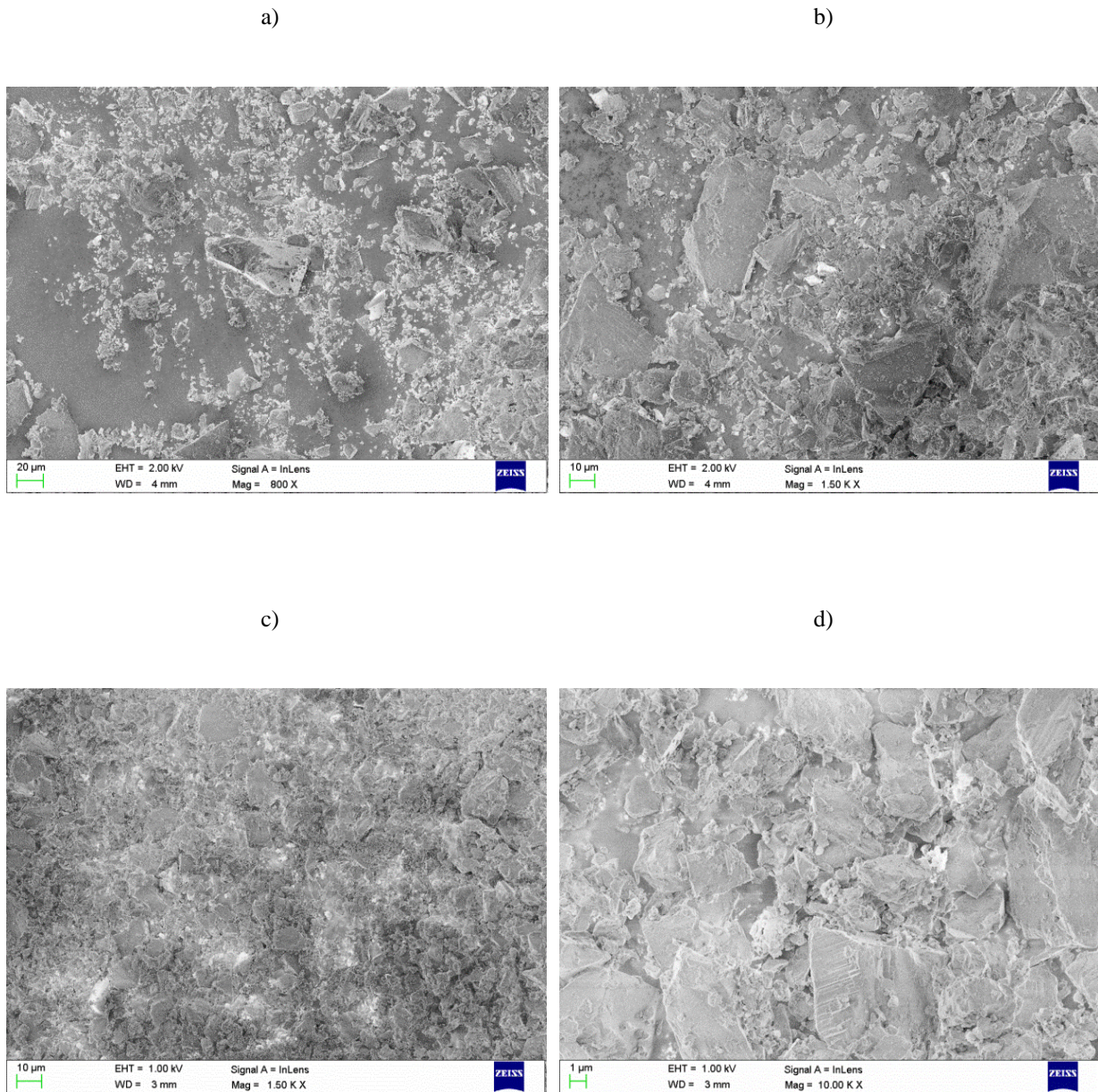
### Wyniki badań

Powierzchnia proszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w stanie wyjściowym oraz po mieleniu z różnymi czasami (90 min, 270 min, 720 min) przedstawiono na rys. 3. Stwierdzono, że wraz z wydłużeniem czasu mielenia nastąpiło rozdrobnienie ziarna (tabela 1). Pomiary wykonane przy zastosowaniu skaningowego mikroskopu elektronowego wykazały przewagę frakcji o wielkości nie przekraczanej  $1\ \mu\text{m}$ . Ponadto zidentyfikowano również nieliczne ziarna, których wielkość zawierała się w zakresie od  $20$  do  $80\ \mu\text{m}$ .



Rys. 4. Powierzchnia proszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : a, b) stan wyjściowy; c,d) po 90 min mielenia.





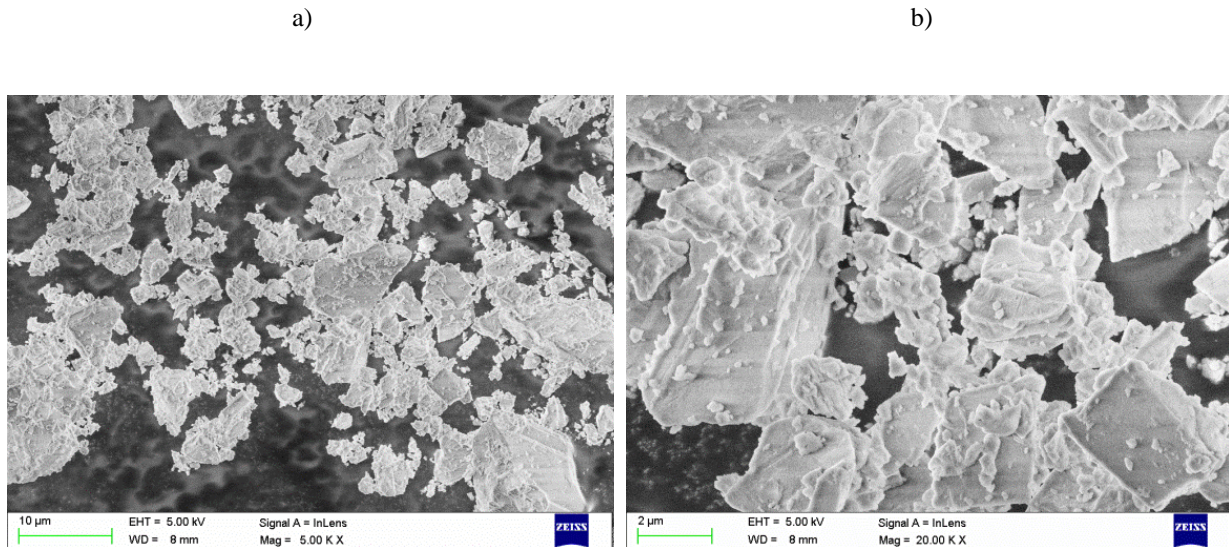
Rys. 5. Powierzchnia proszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : a, b) po 270 min mielenia; c, d) po 720 min mielenia.

Tabela 1. Średnia wielkość ziarna proszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Czas mielenia, min	Średnia wielkość ziarna, $\mu\text{m}$	Odchylenie standardowe, $\mu\text{m}$
0	248,30	35,78
90	31,85	9,98
270	10,11	6,53
720	0,78	0,42

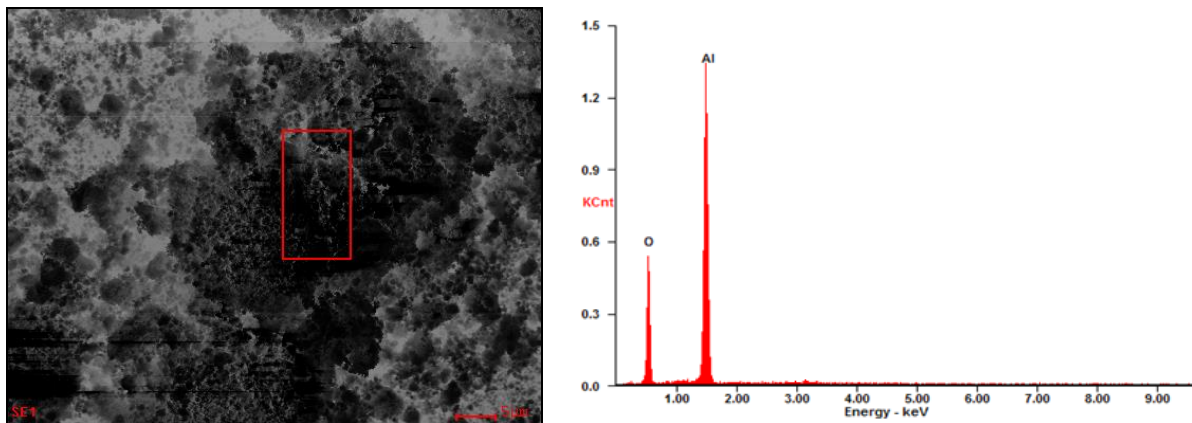


Struktury otrzymanego wypełniacza  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ag}$  przedstawiono na rys. 6. Zdjęcia ujawniają, że wypełniacz  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ag}$  wytworzony metodą chemicznej redukcji azotanu srebra charakteryzuje się obecnością aglomeratów.



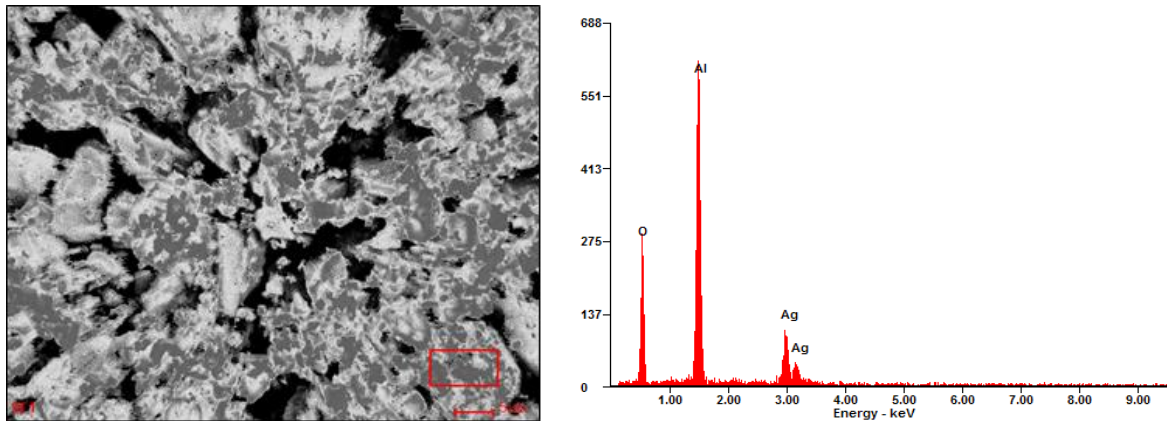
Rys. 6. a, b) Struktura wypełniacza  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ag}$

Analiza składu chemicznego z zastosowaniem detektora EDS dla wypełniacza pozwoliła na potwierdzenie uzyskania srebra w otrzymanym wypełniaczu  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ag}$  (rys. 8). Ponadto nie zidentyfikowano żadnych zanieczyszczeń i wtrąceń zarówno w proszku wyjściowym (rys. 7) jak i otrzymanym wypełniaczu.



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>OK</i>	37.46	59.97
<i>AlK</i>	62.54	40.03
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Rys. 7. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej EDS proszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>OK</i>	34.40	56.55
<i>AlK</i>	37.55	36.61
<i>AgL</i>	28.05	06.84
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Rys. 8. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej EDS otrzymanego wypełniacza  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ag}$  wytworzonego w procesie chemicznej redukcji azotanu srebra

### Podsumowanie

W celu rozdrobnienia ziaren proszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zastosowano mielenie w planetarnym młynku kulowym. Wraz z wydłużeniem czasu mielenia wielkość ziaren malała. W stanie wyjściowym średnia wielkość ziarna wynosiła  $248,30 \mu\text{m}$  a po 720 min mielenia  $0,78 \mu\text{m}$ .

Cząstki srebra osadzone na nośniku w postaci tlenku glinu, które otrzymano w procesie chemicznej redukcji azotanu srebra ( $\text{AgNO}_3$ ) potwierdzono w badaniach mikroskopowych na elektronowym mikroskopie skaningowym Supra 35, Zeiss oraz badaniach składu chemicznego z zastosowaniem spektrometru EDS.

Otrzymany wypełniacz  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ag}$  może być stosowany do aplikacji w materiałach stomatologicznych.

Katarzyna Basa i Magdalena Szindler są beneficjentami projektu "DoktoRIS - Program stypendialny dla Innowacyjnego Śląskiego", współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



## Literatura

- [1] Pike-Biegunski M.J., Nanotechnologia w medycynie i farmacji. Część 3, Lek w Polsce (Drug in Poland), 11, (2005), 98.
- [2] Pike-Biegunski M.J., Nanotechnologia w medycynie i farmacji, Lek w Polsce (Drug in Poland), 9, (2005), 30.
- [3] Anusavice K.J., Phillips R.W., Phillips' Science of Dental Materials, Elsevier Health Sciences, 2012.
- [4] Buckeley J.J., Gai P.L., Lee A.F., Olivid L., Wilson K.: „Silver carbonate nanoparticles stabilised over alumina nanoneedles exhibiting potent antibacterial properties”, Chemical Communication, (2008), 4013.
- [5] Weir E., Lawlor A., Whelan A., Regan F., The use of nanoparticles in anti-microbial materials and their characterization, Analyst, 133, (2008), 835.
- [6] Sołgała A., Kunicki A., Olszyna A., Wpływ modyfikatora prekursora tlenku glinu na morfologię otrzymanego nanoproszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Materiały Ceramiczne (Ceramic Materials) 2008, 60, 4, 262-265.
- [7] Jastrzębska A., Olszyna A., Kunicki A., Study of the properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag nanopowders produced by thermal decomposition- reduction method and colloidal nanosilver impregnation, Inżynieria Materiałowa, 175, 3,(2010), 514-516.
- [8] Pal S., Tak Y.K., Song J.M., Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the Gram-negative bacterium Escherichia coli, Applied and Environmental Microbiology, 73, (2007), 1712.
- [9] El Fray M., Nanostructured elastomeric biomaterials soft tissue reconstruction, Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej, Inżynieria Materiałowa (2003): 3-144.
- [10] Jastrzębska A., Kunicki A., Olszyna A., Wpływ temperatury prowadzenia procesu rozkładu termicznego prekursora na właściwości otrzymanych nanoproszków Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag<sub>2</sub>O, Kompozyty, 10, 3, 2010, 270-275.
- [11] Wiatr E., Nowakowska D., Zastosowanie nanocząstek w materiałach stomatologicznych-przegląd piśmiennictwa, Protetyka stomatologiczna, 2013, LXIII, 6, 466-475
- [12] Sodagar A., Effect of silver nano particles on flexural strength of acrylic resins, Journal of Prosthodontic Research, 2012, 56, 120-124.



**WYKORZYSTANIE METOD WSKAŹNIKOWYCH DO OCENY FUNKCJI LOKOMOCYJNYCH  
PACJENTÓW Z MÓZGOWYM Z PORAŻENIEM DZIECIĘCYM**

Autorzy: Katarzyna Nowakowska <sup>a</sup>, Katarzyna Jochymczyk-Woźniak, Michnik Robert, Jurkojć Jacek, Manderka Marek

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Marek Gzik, prof. w Pol. Śl.

<sup>a</sup> Katedra Biomechatroniki

Wydział Inżynierii Biomedycznej

Politechnika Śląska

e-mail: Katarzyna.Nowakowska@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** analiza chodu, BTS, GGI, GDI, mózgowie porażenie dziecięce

**Streszczenie:**

Analiza chodu jest niezwykle ważnym elementem badania pacjentów z mózgowym porażeniem dziecięcym. Coraz powszechniej do oceny funkcji lokomocyjnych wykorzystywane są nowoczesne systemy umożliwiające dokonanie oceny ilościowej na podstawie wyznaczonych parametrów czasowo-przestrzennych, kinematycznych, dynamicznych oraz aktywności mięśni. W niniejszej pracy przedstawiono możliwości zastosowania metod wskaźnikowych. Wyznaczenie wskaźników pozwala opisać chód badanej osoby w postaci pojedynczej wartości liczbowej, ukazując w jaki sposób odbiega on od średniej chodu prawidłowego. Celem pracy była analiza funkcji lokomocyjnych grupy pacjentów z mózgowym porażeniem na podstawie wyznaczonych indeksów Gillett Gait Index i Gait Deviation Index.

**THE USE OF GAIT INDEXES TO ANALYSIS OF LOCOMOTOR FUNCTIONS IN PATIENTS WITH  
CEREBRAL PALCY**

**keywords:** gait analysis, BTS, GGI, GDI, cerebral palsy

## 1. WSTĘP

Znaczny postęp techniki ostatnich lat przyczynił się do szybkiego rozwoju narzędzi i systemów pomiarowych przeznaczonych do oceny ruchu człowieka. Nowoczesne systemy pozwalają na wyznaczenie parametrów czasowo-przestrzennych, kinematycznych, dynamicznych oraz aktywności mięśni podczas chodu (EMG), umożliwiając w ten sposób dokonanie obiektywnej oceny funkcji lokomocyjnych.

W praktyce klinicznej do ilościowej oceny chodu wykorzystuje się: platformy dynamometryczne, bieżnie ruchome, wkładki do butów, elektrogoniometry oraz systemy przeznaczone do analizy ruchu. Stosowane systemy można podzielić na: systemy optoelektroniczne, ultradźwiękowe, magnetyczne oraz elektromechaniczne. W Polsce optoelektroniczne systemy do analizy ruchu pojawiły w latach dziewięćdziesiątych. Obecnie istnieje kilkanaście pracowni wykorzystujących je do analizy chodu pacjentów z różnymi zaburzeniami. Najczęściej wykorzystywanymi systemami optoelektronicznymi są: Vicon, BTS, Primas i Elite. Ich elementami składowymi są kamery oraz zestaw markerów umieszczanych w ściśle określonych punktach anatomicznych na ciele badanego pacjenta. Podczas badań stosowane mogą być dwa rodzaje markerów: markery pasywne odbijające promieniowanie podczerwone oraz markery aktywne emitujące światło. Promieniowanie rejestrowane jest przez zestaw kamer, natomiast specjalne oprogramowanie umożliwia dokonanie pomiaru trajektorii wybranych punktów ciała człowieka w trakcie poruszania się oraz pozwala na wyznaczenie kątów w poszczególnych stawach. Na ścieżkach pomiarowych chodu umieszczane są ponadto platformy dynamometryczne pozwalające na rejestrację składowych sił reakcji podłoża [4, 5, 11].

Dość nową metodą przeznaczoną do oceny funkcji lokomocyjnych jest wyznaczenie odpowiednich wskaźników chodu. Obliczona wartość liczbową indeksu definiuje chód badanego pacjenta oraz ukazuje w jakim stopniu odbiega on od średniej chodu prawidłowego. Metody wskaźnikowe posiadają bardzo wiele zalet. Przede wszystkim pozwalają dokonać obiektywnej oceny chodu w przeciwieństwie do obecnie stosowanych przez lekarzy skal obserwacyjnych. Umożliwiają ponadto śledzenie wielkość zmian następujących w czasie leczenia lub rehabilitacji, jak również pozwalają na ocenę zastosowanej metody leczenia. Metody wskaźnikowe niestety nie są jeszcze powszechnie stosowane przez polskich lekarzy. Naukowcy ciągle pracują nad weryfikacją istniejących wskaźników oraz budową nowych indeksów, które mają oddawać jak najszerszy aspekt patologii chodu [11,12].

Celem niniejszej pracy była analiza chodu pacjentów z mózgowym porażeniem dziecięcym na podstawie wyznaczonych indeksów Gillette Gait Index i Gait Deviation Index. Postanowiono ponadto dokonać krótkiej charakterystyki metod wskaźnikowych wykorzystywanych do oceny funkcji lokomocyjnych.

## 2. WSKAŹNIKOWE METODY OCENY CHODU

Zastosowanie metod wskaźnikowych pozwala opisać chód pacjenta za pomocą pojedynczej, bezwymiarowej liczby odzwierciedlającej jak bardzo różni się on od prawidłowego wzorca. W ostatnich latach zostały utworzone oraz wykorzystywane są następujące wskaźniki służące do oceny chodu:

- Index of normality
- The Gillette Gait Index (GGI),
- The Gait Deviation Index (GDI),
- GDI-Kinetic,
- The Gait Profile Score (GPS)
- Dynamic Gait Index (DGI) [11].

W niniejszej pracy dokonano krótkiej charakterystyki kilku z w/w indeksów.

### 2.1. The Gillette Gait Index (GGI)

Autorem wskaźnika GGI jest Schutte i współpracownicy. Indeks ten określany jest mianem wskaźnika wyznaczającego stopień normalności chodu. The Gillette Gait Index definiowany jest jako miara odległości między zestawem dyskretnych parametrów chodu pacjenta, a średnimi parametrami chodu osoby zdrowej.



Do wyznaczenia indeksu GGI należy wziąć pod uwagę 16 zmiennych opisujących kinematykę i dynamikę chodu. Poszczególne parametry wskaźnika GGI zostały zestawione w poniższej Tabeli 1 wraz z średnimi wartościami otrzymanymi dla osób należących do grupy o prawidłowym wzorcu chodu.

Tabela 1. Wartości średnie parametrów wskaźnika GGI dla grupy osób o chodzie prawidłowym

L.p.	Parametry	Wartość średnia
1	Czas trwania fazy podporowej	58.92±1.49
2	Prędkość chodu	1.56±0.28
3	Częstość kroków	2.06±0.24
4	Średnia wartość ruchów miednicy w płaszczyźnie strzałkowej	7.40±4.57
5	Całkowity zakres ruchów miednicy w płaszczyźnie strzałkowej	4.01±1.07
6	Średnia rotacja miednicy	0.00±0.61
7	Minimalne zgięcie w stawie biodrowym	-9.75±7.78
8	Całkowity zakres ruchu stawu biodrowego w płaszczyźnie strzałkowej	46.16±5.84
9	Maksymalna wartość odwiedzenia w stawie biodrowym w fazie wymachu	-11.58±2.26
10	Średnia rotacja w stawie biodrowym w fazie podporu	3.68±7.69
11	Wartość zgięcia stawu kolanowego w momencie kontaktu stopy z podłożem	11.51±4.41
12	Moment maksymalnego zgięcia stawu kolanowego	70.46±1.63
13	Zakres ruchu w stawie kolanowym w płaszczyźnie strzałkowej	58.88±3.74
14	Maksymalna wartość zgięcia podszwowego stopy w fazie podporu	13.29±3.64
15	Maksymalna wartość zgięcia podszwowego stopy w fazie wymachu	4.69±3.42
16	Średnia wartość ustawienia stopy względem linii kierunkowej chodu	-11.17±4.68

W celu obliczenia odległości między zestawem parametrów pacjenta i średnimi wartościami parametrów osób o chodzie prawidłowym, wykorzystuje się metody statystyki wielowymiarowej [11,13].

## 2.2. Gait Deviation Index

Gait Deviation Index jest wielkością określającą różnicę pomiędzy zestawem parametrów kinematyki chodu patologicznego, a normalnego wzorca. Obliczając indeks GDI należy uwzględnić 9 następujących zmiennych kinematycznych, określających zakres ruchowy miednicy, stawu biodrowego, kolanowego i skokowego:

- skośność miednicy (Pelvic Obliquity),
- pochylenie miednicy w płaszczyźnie strzałkowej (Pelvic Tilt),
- rotacja miednicy (Pelvic Rotation),
- przywodzenie-odwodzenie stawu biodrowego (Hip Abd-Adduction),
- zgięcie-wyprost stawu biodrowego (Hip Flexion-Extension),
- rotacja wewnętrzna-zewnętrzna stawu biodrowego (Hip Intr-Extrarotation),
- zgięcie-wyprost stawu kolanowego (Knee Flexion-Extension),
- zgięcie grzbietowe-podeszwowe stopy (Ankle Dors-Plantarflexion),
- inwersja/ewersja stopy (Foot Progression), kąt progresji stopy.

Wymienione wyżej parametry kątowe wyznaczone są co 2% cyklu i umieszczone w wektorze chodu  $g$ . Natomiast wszystkie wektory chodu badanych pacjentów łączone są w macierz chodu, która podlega rozkładowi SVD.

$$g = [\{pelvic\ tilt\}, \{pelvic\ obliq\}, \dots, \{foot\ prog\}]^T = [\{g_{(1-n)}\}, \{g_{(n+1)-2n}\}, \dots, \{g_{(7n+1)-8n}\}, \{g_{(8n+1)-9n}\}]^T \quad (1)$$

$$G = \begin{bmatrix} g_1^1 & g_1^2 & \dots & g_1^N \\ g_2^1 & g_2^2 & \dots & g_2^N \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ g_n^1 & g_n^2 & \dots & g_n^N \end{bmatrix} \quad (2)$$

W kolejnym kroku obliczona zostaje odległość Euklidesową pomiędzy zrekonstruowanym wektorem chodu badanej osoby  $\alpha$ , a średnią parametrów dla osób z grup kontrolnej TD ( $d^{\alpha,\beta} = \|c^\alpha - c^{-TD}\|$ ). Następnie wyznacza się tzw. „surowy” wskaźnik GDI ( $GDI_{raw}^\alpha = \ln(d^{\alpha,TD})$ ) oraz indeks  $zGDI_{raw}^\alpha$ . W rezultacie, po odpowiednim przeskalowaniu uzyskuje się ostateczną wartość liczbową indeksu Gait Deviation Index, który może być interpretowany w następujący sposób: gdy  $GDI \geq 100$  - chód badanego pacjenta jest bliski chodu grupy kontrolnej, natomiast każde zmniejszenie indeksu GDI o 10 poniżej 100, oznacza jedno odchylenie standardowe od średniej grupy TD [11,12,10,14].

### 2.3. GDI-Kinetic

Bezpośrednim odpowiednikiem indeksu GDI jest wskaźnik GDI-Kinetic. Jego autorami są również M. Schwartz i A. Rozumalski. Indeks GDI-Kinetic zbudowany jest z parametrów bazujących w większym stopniu na dynamice stawów kończyn dolnych, niż kinematyce ruchów.

Procedura wyznaczanie wskaźnika GDI-Kinetic jest identyczna z algorytmem obliczeń indeksu Gait Deviation Index. Metody te różnią się jedynie parametrami wejściowymi, uwzględnianymi w ocenie chodu przez dany wskaźnik. Ocenianymi przez indeks GDI-Kinetic parametrami są:

- Moment w stawie biodrowym w płaszczyźnie strzałkowej (sagittal hip moment),
- Moment w stawie biodrowym w płaszczyźnie czołowej (coronal hip moment),
- Moment w stawie kolanowym w płaszczyźnie strzałkowej (sagittal knee moment),
- Moment uda w stawie kolanowym w płaszczyźnie czołowej (coronal knee moment),
- Moment w stawie skokowym w płaszczyźnie strzałkowej (sagittal ankle moment),
- Moment w stawie skokowym w płaszczyźnie czołowej (coronal ankle moment),
- Moc w stawie biodrowym (hip power),
- Moc w stawie kolanowym (knee power),
- Moc w stawie skokowym (ankle power) [11,15].

W obliczeniach poszczególnych wskaźników chodu (GGI, GDI, GDI-Kinetic) uwzględnia się różne zestawy parametrów opisujących kinematykę i dynamikę chodu. Tego typu kombinacje parametrów kinematyki i dynamiki chodu oraz danych EMG mogą stanowić podstawę do tworzenia nowych wskaźników oceniających funkcje lokomocyjne.

## 3. MATERIAŁ I METODA

Doświadczalne badania chodu przy użyciu optoelektronicznego systemu do analizy ruchu BTS Smart-D przeprowadzone zostały w Górnośląskim Centrum Zdrowia Dziecka im. Jana Pawła II w Katowicach.

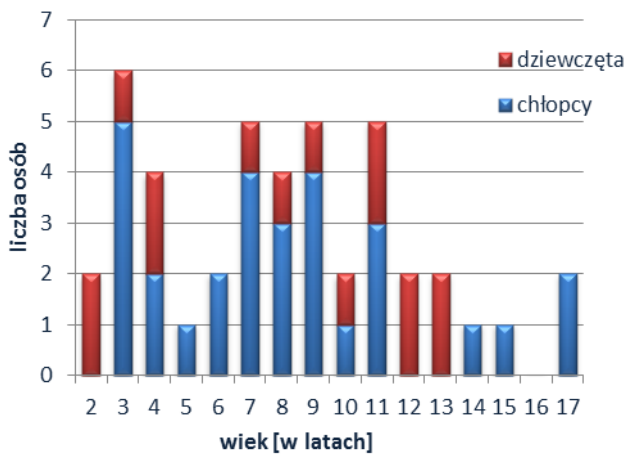
Optoelektroniczny system BTS złożony jest z 6 kamer rejestrujących zmiany położenia markerów umieszczonych na ciele pacjenta oraz 2 platform dynamometrycznych Kistler.

Badana grupa składała się z 44 dzieci z mózgowym porażeniem w wieku od 2 do 17 lat. Ze względu na zdiagnozowaną postać mózgowego porażenia dziecięcego pacjentów można podzielić na trzy podstawowe grupy:

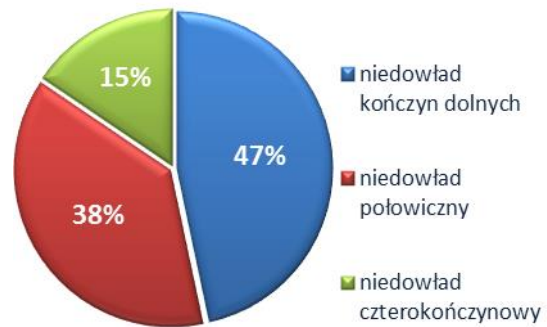
- pacjenci z niedowładem połowicznym lewo – lub prawostronnym (38%)
- pacjenci z niedowładem kończyn dolnych (47%)
- pacjenci z niedowładem czterokończynowym (15%).

Badane dzieci usprawniane były w procesie indywidualnie dobranej rehabilitacji, a część z nich miała także przeprowadzane zabiegi aplikacji toksyny botulinowej typu A. Badania funkcji lokomocyjnych wykonane zostały przed rozpoczęciem leczenia (podaniem BTX-a) oraz w jego kolejnych etapach. Charakterystyka badanej grupy przedstawiona została na rysunkach 1 i 2.

Grupa kontrolna tj. grupa pacjentów o prawidłowym wzorcu chodu składała się z 57 osób (29 dziewczynek i 28 chłopców) w wieku od 7 do 17 lat [11,12].



Rys. 1. Struktura wieku i płci badanej grupy



Rys. 2. Procentowy rozkład badanej grupy ze względu na postać mózgowego porażenia



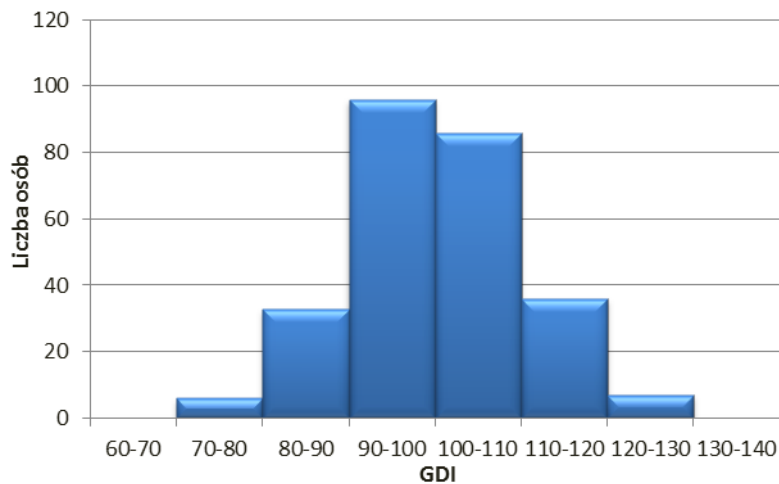
Rys. 3. Stanowisko pomiarowe systemu BTS podczas kalibracji oraz rozmieszczenie markerów na ciele badanego

W celu wyznaczenia wskaźników chodu Gait Deviation Index i Gillette Gait Index matematyczne procedury wyznaczania indeksów zostały zaimplementowane w środowisku MATLAB. Napisane aplikacje umożliwiły wyznaczenie wartości wskaźników dla prawej i lewej kończyny dolnej.

#### 4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

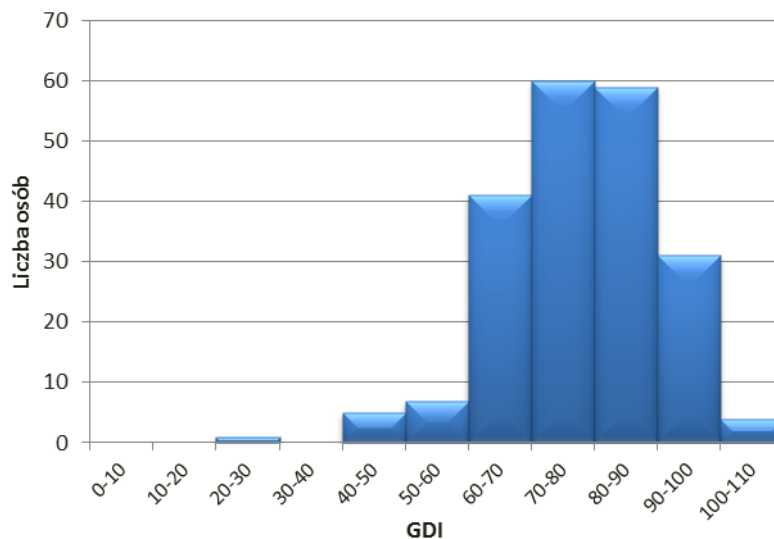
Dla wszystkich przebadanych pacjentów (pacjentów o chodzie prawidłowym oraz dzieci z MPD) wyznaczono wskaźniki chodu GDI oraz GGI odrębnie dla prawej i lewej kończyny dolnej. Wartości indeksów obliczono dla każdego przeprowadzonego badania.

Poniższe wykresy 4 i 5 przedstawiają odpowiednio rozkład normalny wartości indeksu GDI dla osób z grupy kontrolnej oraz grupy pacjentów z mózgowym porażeniem dziecięcym.



Rys. 4. Rozkład normalny indeksu GDI dla grupy kontrolnej TD

Średnia wartość GDI dla osób z prawidłowym wzorcem chodu wynosi  $100 \pm 9,61$ . Najwyższa otrzymana wartość wskaźnika GDI jest równa 125,21, a minimalna – 72,05. 86% wszystkich wyników indeksu GDI to wartości większe od 90, natomiast połowę wyników stanowią wartości większe od 100.

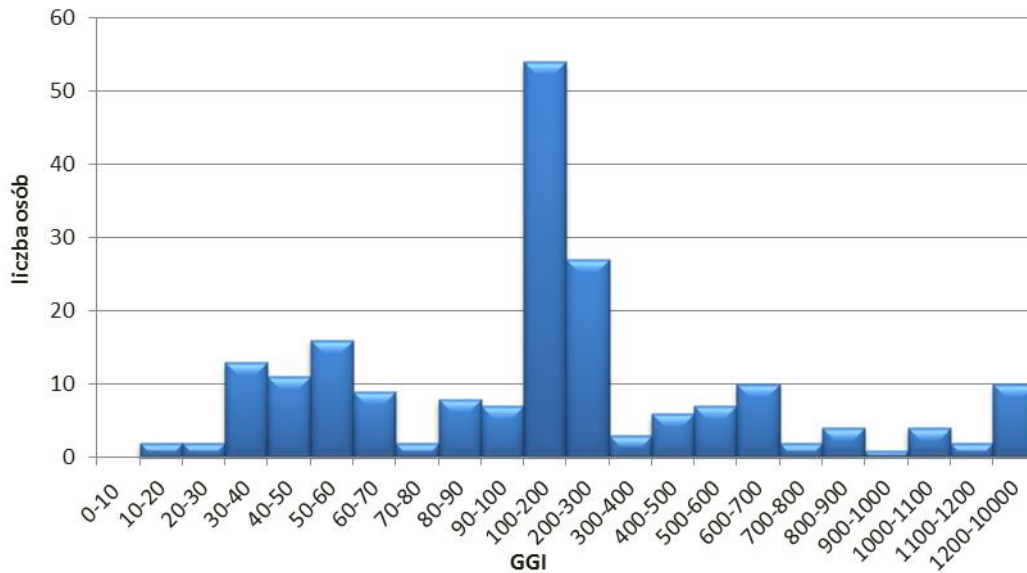


Rys. 5. Rozkład normalny indeksu GDI dla grupy pacjentów z mózgowym porażeniem dziecięcym

Natomiast wartość średnia wskaźnika Gait Deviation Index otrzymana dla grupy dzieci z mózgowym porażeniem jest równa  $77,88 \pm 12,49$ . Otrzymana wartość maksymalna indeksu GDI jest równa 108,89, a minimalna – 29,38. 57% uzyskanych wartości GDI mieści się w przedziale od 70 do 90, natomiast 77% stanowią wartości od 60 do 90.

Na poniższym wykresie (Rys. 6) przedstawiony został rozkład normalny wskaźnika Gillette Gait Index wyznaczonego dla 44 pacjentów z MPD. Wartość średnia GGI dla grupy pacjentów z mózgowym porażeniem

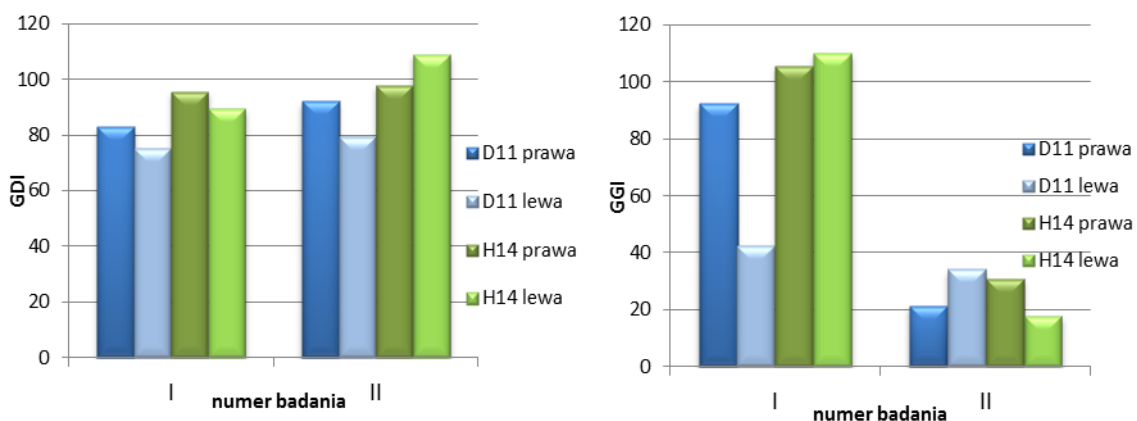
wynosi 286,94, natomiast średnia dla grupy kontrolnej jest równa 15,7. Dość duża rozpiętość otrzymanych wartości wskaźnika dla dzieci z mózgowym porażeniem wynika z faktu, iż do grupy należą pacjenci z różnym poziomami nasilenia mózgowego porażenia. Najniższa wartość GGI dla pacjentów z MPD wynosi 17,73, a maksymalna jest równa 1623,9. Wszystkie uzyskane wyniki są wyższe od wartości średniej obliczonej dla grupy dzieci o chodzie prawidłowym [11].



Rys. 6. Rozkład normalny indeksu GGI dla grupy pacjentów z mózgowym porażeniem dziecięcym

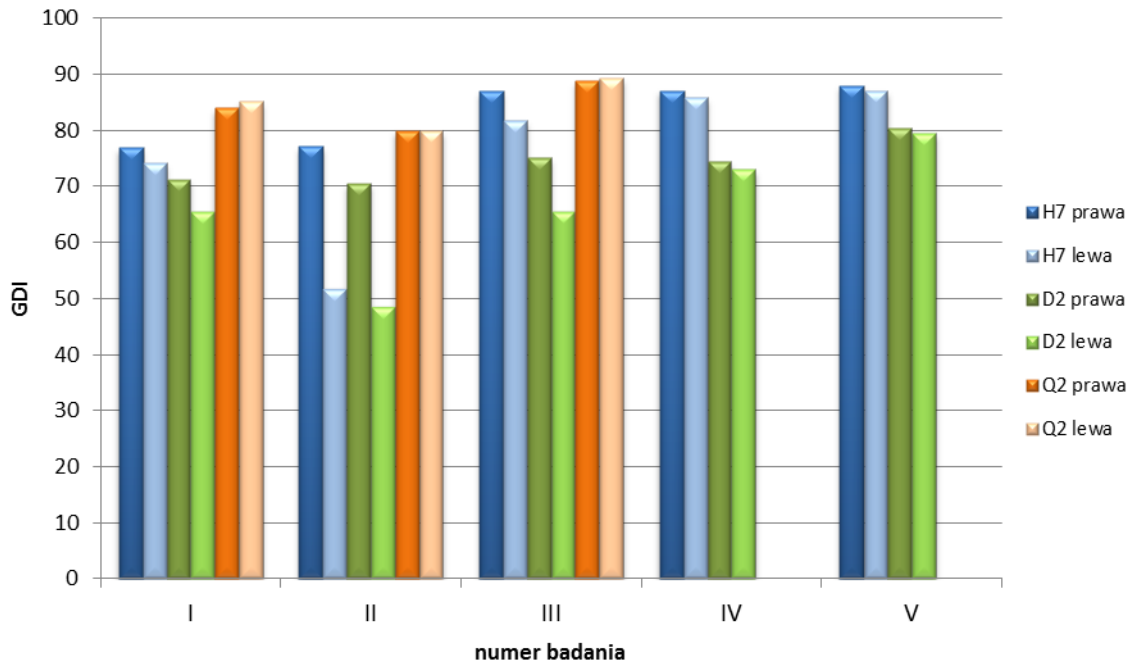
W ramach niniejszej pracy postanowiono ponadto wybrać grupę pięciu osób z różnymi postaciami MPD i dokonać analizy ich chodu na podstawie wyznaczonych wskaźników GGI i GDI. Wybrani pacjenci poddani byli indywidualnie dobranej rehabilitacji, a trójka z nich miała dodatkowo wykonywane zabiegi ostrzykiwania odpowiednich grup mięśniowych botuliną.

Poniższe rysunki 7, 8, 9 przedstawiają rozkład wskaźników GGI i GDI wyznaczonych w kolejnych etapach leczenia.

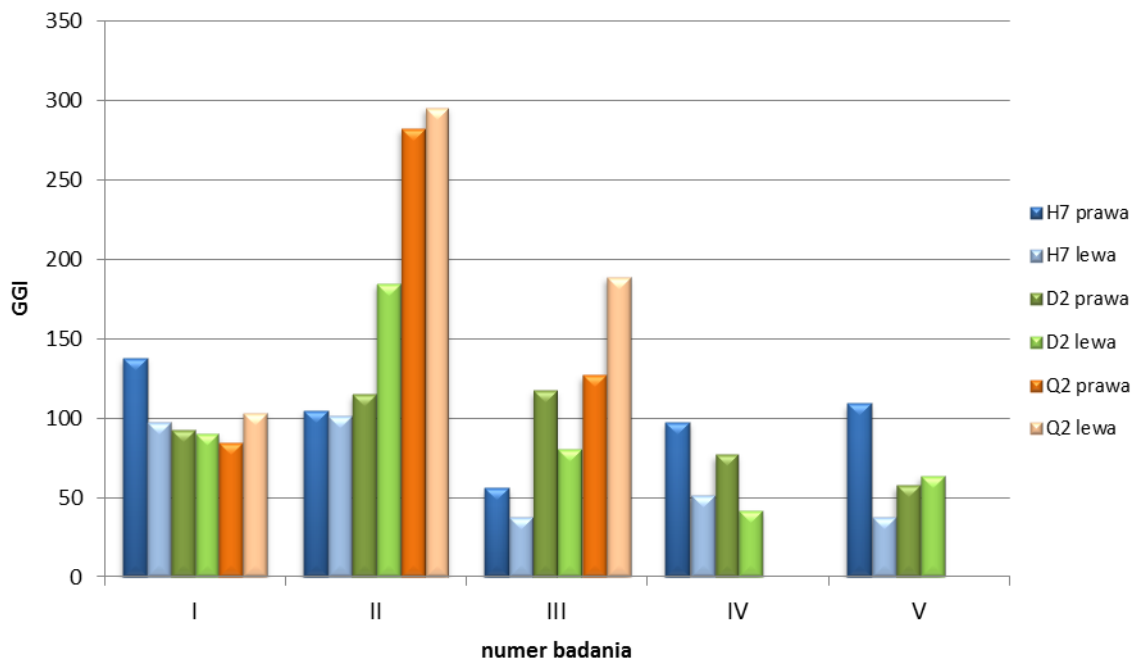


Rys.7. Rozkład wartości wskaźników GGI i GDI w kolejnych badaniach dla pacjentów rehabilitowanych





Rys. 8. Rozkład wartości wskaźnika GDI w kolejnych badaniach dla pacjentów leczonych z wykorzystaniem toksyny botulinowej



Rys. 9. Rozkład wartości wskaźników GGI w kolejnych badaniach dla pacjentów leczonych z wykorzystaniem toksyny botulinowej

Na podstawie obliczonych wartości indeksu GGI i GDI dla wybranej grupy kilku pacjentów z MPD zauważono iż, choć dwójki pacjentów usprawnianych za pomocą indywidualnie dobranej rehabilitacji uległ znacznej poprawie, co odzwierciedlają wzrastające wartości indeksów GDI oraz znacznie niższe wartości wskaźnika GGI w badaniu II.

U pacjentów oznaczonych symbolami H7 i D2 zanotowano ogólną poprawę funkcji lokomocyjnych na skutek zastosowanego leczenia. Jedynie w badaniu II (około miesiąc po podaniu BTX-A) wzorzec chodu obu pacjentów lekko się pogorszył, po czym pod wpływem działania toksyny botulinowej i zastosowania rehabilitacji nastąpiła jego poprawa. U pacjenta oznaczonego symbolem H7 zdiagnozowano niedowład połowiczny prawostronny, co odzwierciedlają wyższe wartości indeksu GGI dla prawej kończyny dolnej. Natomiast otrzymane wyniki wskaźników dla pacjenta Q6 wskazują na pogorszenie się funkcji lokomocyjnych w kolejnych badaniach. Pogłębianie patologicznego wzorca chodu może świadczyć o nieprawidłowym doborze grup mięśniowych do których została aplikowana toksyna botulinowa [11,12].

## 5. PODSMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz otrzymanych wyników sformułowano następujące wnioski:

- Wskaźnikowe metody chodu stanowią obiektywną metodę oceny funkcji lokomocyjnych.
- Obliczona wartość średnia wskaźnika Gait Deviation Index dla grupy kontrolnej wyniosła  $100 \pm 9,61$ . Otrzymana wartość średnia jest zbliżona z wynikami autorów innych prac.
- Pomiędzy wyznaczonymi wartościami wskaźników Gillette Gait Index i Gait Deviation Index zanotowano poprawną zależność tj. wzrastające wartości GDI, obrazującego poprawę funkcji lokomocyjnych, odpowiadają coraz niższymi wartościami indeksu GGI.
- Wyznaczanie indeksów GGI i GDI może wspomagać analizę funkcji lokomocyjnych pacjentów z mózgowym porażeniem dziecięcym oraz może być pomocne w śledzeniu zmian zachodzących pod wpływem rehabilitacji lub stosowania toksyny botulinowej. Umożliwia ponadto klasyfikację wzorców chodu oraz pozwala porównywać różne metody leczenia [11,12].

Praca została zrealizowana w ramach projektu DEC-2011/01/B/NZ7/02695 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

## LITERATURA

- [1] Będziński R. (pod red.), Biomechanika i Inżynieria rehabilitacyjna, (w:) Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000, Tom 5, Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa 2004.
- [2] Błaszczyk J., Biomechanika kliniczna, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2004.
- [3] Dobrzańska A., Ryżko J. (pod red.), Pediatria Podręcznik do Państwowego Egzaminu Lekarskiego i egzaminu specjalizacyjnego, Wydawnictwo Medyczne Urban&Partner, Wrocław 2005.
- [4] Drużbicki M., Obiektywne, ilościowe metody analizy chodu w praktyce klinicznej, (w:) Przegląd Medyczny Uniwersytetu Rzeszowskiego, Wyd. UR, Rzeszów 2009, nr 4, 356-362.
- [5] Dudek J., Chuchla M., Snela S., Drużbicki M., Zaburzenia wzorca chodu u dzieci z mózgowym porażeniem, (w:) Przegląd Medyczny Uniwersytetu Rzeszowskiego, Wyd. UR, Rzeszów 2009, nr 3, 317-322.
- [6] Dudek J., Ocena chodu dzieci z mózgowym porażeniem z wykorzystaniem skali obserwacyjnej oraz optoelektronicznego systemu komputerowego, rozprawa doktorska.
- [7] Filho M. (at al.), Are the recommendations from three-dimensional gait analysis associated with better postoperative outcomes in patients with cerebral palsy, (in:) Gait & Posture 28 (2008), 316-322.
- [8] Kawamura C. (at al.), Comparison between visual and three-dimensional gait analysis in patients with spastic diplegic cerebral palsy, (in:) Gait & Posture, 25 (2007), 18-24.
- [9] Koehler B., Marszał E., Świetliński J. (pod red.), Wybrane zagadnienia z pediatrii, Wyd. Śląska Akademia Medyczna, Katowice 2002.
- [10] Molloy A., McDowell B.C., Kerr C., Cosgrove A.P., Further evidence of validity of the Gait Deviation Index, (in:) Gait & Posture 31 (2010), 479-482.
- [11] Nowakowska K., Metody oceny chodu na przykładzie dzieci z mózgowym porażeniem, Praca magisterska, 2014



- [12] Nowakowska K., Jochymczyk-Woźniak K., Ocena chodu dzieci z mózgowym porażeniem na podstawie wskaźnika GDI, (w:) Aktualne Problemy biomechaniki, 2014, nr 8, str. 127-132
- [13] Schutte L. M.(at al.), An index for quantifying deviations from normal gait, (in:) Gait & Posture 11 (2000), 25-31.
- [14] Schwartz M., Rozumalski A., The gait deviation index: A new comprehensive index of gait pathology, (in:) Gait & Posture 28 (2008), 351–357.
- [15] Schwartz M., Rozumalski A., The GDI-Kinetic: A new index for quantifying kinetic deviations from normal gait, (in:) Gait & Posture 33 (2011), 730–732.
- [16] Syczewska M., Wąsiewicz P., Współczesne techniki zarządzania bazami danych z analizy chodu, (w:) Elektronika : konstrukcje, technologie, zastosowania, vol. 50, nr 5, str. 294-296.



## PRZEGLĄDOWA ANALIZA KONSTRUKCJI SILNIKÓW RELUKTANCYJNYCH

Autor: Łukasz Kohlbrenner <sup>a</sup>

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Wojciech Burlikowski

<sup>a</sup> Katedra Mechatroniki

Wydział Elektryczny

Politechnika Śląska

e-mail: Lukasz.Kohlbrenner@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** reluktancja, moment reluktancyjny, synchroniczny silnik reluktancyjny, przełączalny silnik reluktancyjny, przekształtnik.

### **Streszczenie:**

Powszechny dostęp do elementów energoelektronicznych i mikroprocesorowych układów sterowania umożliwił wzrost zainteresowania maszynami reluktancyjnymi. Prowadzi się intensywne badania nad nowymi rodzajami napędu elektrycznego. W artykule przedstawiono zalety silników reluktancyjnych i możliwości ich zastosowania w przemyśle oraz w gospodarstwach domowych. Omówiono zasadę działania silnika reluktancyjnego. Opisano rodzaje maszyn reluktancyjnych z uwzględnieniem podziału na synchroniczne silniki reluktancyjne i przełączalne silniki reluktancyjne. Przedstawiono rodzaje przekształtników umożliwiających zasilanie tych silników.

## OVERVIEW ANALYSIS OF THE STRUCTURE OF RELUCTANCE MOTOR

**Keywords:** reluctance, reluctance torque, synchronous reluctance motor, switched reluctance motor, inverter.

## 1. Wprowadzenie

Maszyny elektryczne znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle, transporcie oraz w gospodarstwach domowych [1][6]. Do ich zalet należy zaliczyć: niską cenę produkcji, prostą obsługę, szeroki zakres mocy, łatwą regulację prędkości obrotowej, zasilanie z energii elektrycznej. Rosnące zapotrzebowanie na napęd elektryczny powoduje jego dynamiczny rozwój. Prowadzi się intensywne badania nad nowymi rodzajami i konstrukcjami silników elektrycznych wspomagane komputerowymi programami symulacyjnymi. Postęp w dziedzinie techniki cyfrowej i mikroprocesorowej umożliwia implementowanie nowych algorytmów sterowania.

Do maszyn elektrycznych zalicza się silniki reluktancyjne, które zostały wynalezione w XIX wieku. Jednak dopiero rozwój półprzewodnikowych elementów przełączających i mikroprocesorowych układów sterowania spowodował wzrost zainteresowania silnikami reluktancyjnymi. Do zalet silników reluktancyjnych należy zaliczyć [4]:

- wysoką niezawodność oraz sprawność,
- dużą gęstość mocy,
- prostą budowę, która wpływa na niskie koszty produkcji,
- niską temperaturę pracy wirnika zapobiegającą nagrzewaniu się łożysk,
- brak uzwojenia wirnika,
- małą bezwładność wirnika,
- prostą realizację układu chłodzenia ze względu na powstawanie zasadniczych strat w stojanie,
- pracę z prędkością synchroniczną,
- możliwość sterowania prędkością obrotową w szerokim zakresie,
- brak komutatora oraz magnesów trwałych (istnieją konstrukcje z magnesami trwałymi),
- bezproblemowość naprawy w przypadku uszkodzenia,
- możliwość eksploatacji w trudnych warunkach pracy.

Do wad należy zaliczyć [4]:

- pulsacje momentu elektromagnetycznego powodujące hałas i drgania,
- większe zapotrzebowanie na moc bierną w porównaniu z silnikami indukcyjnymi,
- skomplikowane sterowanie przekształtnikiem.

Zalety oraz powszechny dostęp do elementów energoelektronicznych powodują obecnie rozwój silników reluktancyjnych. Powstają kolejne ich rodzaje, opracowuje się modele symulacyjne oraz algorytmy sterowania. Producenci maszyn elektrycznych zaczynają wprowadzać je do swoich ofert handlowych. Silniki reluktancyjne są alternatywą dla silników indukcyjnych, gdyż charakteryzują się większą sprawnością oraz niezawodnością [1].

## 2. Zasada działania silnika reluktancyjnego

Pojęcie reluktancja oznacza opór magnetyczny. Jeden przez henr (1/H) jest jednostką oporu magnetycznego. Wartość reluktancji  $R_m$  dla obwodu magnetycznego jednorodnego ( $\mu = \text{const}$ ,  $S = \text{const}$ ) przedstawia zależność (2.1):

$$R_m = \frac{l}{\mu S} \quad (2.1)$$

gdzie:

- $l$  – długość drogi magnetycznej w m,
- $\mu$  – przenikalność magnetyczna w H/m,
- $S$  – przekrój poprzeczny rdzenia w m<sup>2</sup>.

Na rdzeniu w kształcie litery „c” wykonanym z miękkiego materiału ferromagnetycznego nawinięto cewkę o liczbie zwojów  $z$  (rys. 2.1) [11]. Wewnątrz rdzenia osadzono na osi niesymetryczny magnetycznie wirnik wykonany z miękkiego materiału ferromagnetycznego. Przepływający prąd przez zasiloną cewkę o liczbie zwojów  $z$  powoduje wytworzenie strumienia indukcji magnetycznej  $\Phi$ . Weber (Wb) jest jednostką strumienia



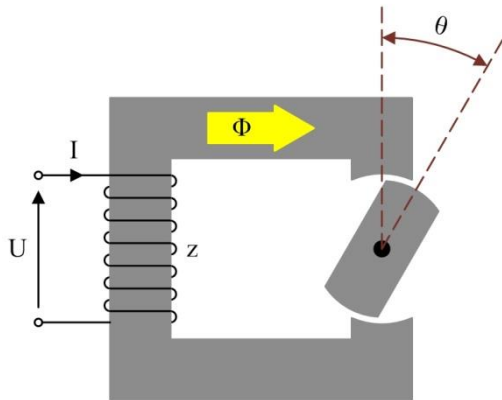
indukcji magnetycznej. Wartość strumienia magnetycznego (2.2) określa iloczyn prądu i liczby zwojów cewki podzielony przez reluktancję:

$$\Phi = \frac{Iz}{R_m} \quad (2.2)$$

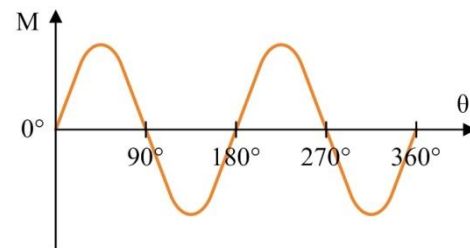
gdzie:

- $I$  – wartość prądu płynącego przez cewkę w A,
- $z$  – liczba zwojów cewki,
- $R_m$  – reluktancja w 1/H.

Wirnik pod wpływem działania strumienia magnetycznego dąży do osiągnięcia położenia względem rdzenia, dla którego reluktancja jest najmniejsza. Zjawisko to powoduje powstanie momentu obrotowego zwanego momentem reluktancyjnym. Wykres na rys. 2.2 przedstawia zależność momentu reluktancyjnego w funkcji kąta położenia wirnika.

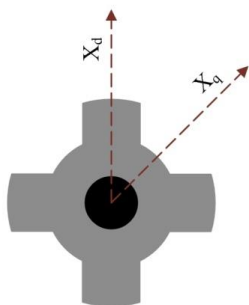


Rys. 2.1. Zasada działania silnika reluktancyjnego.

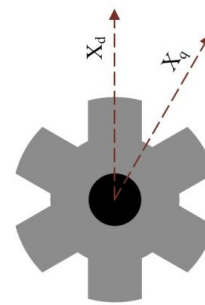


Rys. 2.2. Zależność momentu reluktancyjnego w funkcji kąta położenia wirnika.

Silnik reluktancyjny nie posiada uzwojenia wzbudzenia. Niesymetryczny magnetycznie wirnik silnika reluktancyjnego zostaje wprowadzony w ruch obrotowy wyłącznie poprzez moment reluktancyjny. Wartość momentu reluktancyjnego zależy od stosunku reaktancji (oporu biernego) podłużnej  $X_d$  i poprzecznej  $X_q$  wirnika (rys. 2.3 i rys. 2.4). Wraz ze wzrostem stosunku  $X_d/X_q$  wzrasta wartość momentu reluktancyjnego. Moment reluktancyjny nie występuje, gdy reaktancja podłużna wirnika jest równa jego reaktancji poprzecznej.



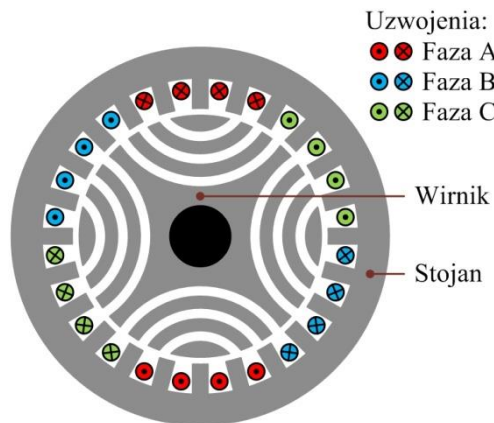
Rys. 2.3. Reaktancja podłużna  $X_d$  i poprzeczna  $X_q$  wirnika czterobiegunowego.



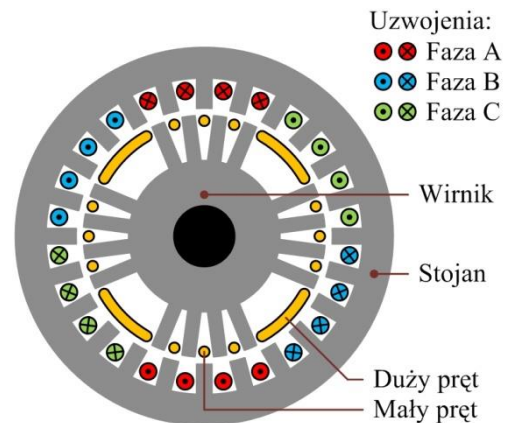
Rys. 2.4. Reaktancja podłużna  $X_d$  i poprzeczna  $X_q$  wirnika sześciobiegunowego.

### 3. Rodzaje silników reluktancyjnych

Cechą charakterystyczną silników reluktancyjnych jest niesymetryczny magnetycznie wirnik, który nie posiada uzwojeń. Istnieje wiele rozwiązań konstrukcyjnych przedstawianych silników. Do zasadniczych ich rodzajów należy zaliczyć synchroniczne silniki reluktancyjne oraz przełączalne silniki reluktancyjne nazywane w skrócie SRM.



Rys. 3.1. Przekrój synchronicznego silnika reluktancyjnego - SynRM.



Rys. 3.2. Przekrój synchronicznego silnika reluktancyjnego z klatką rozruchową.

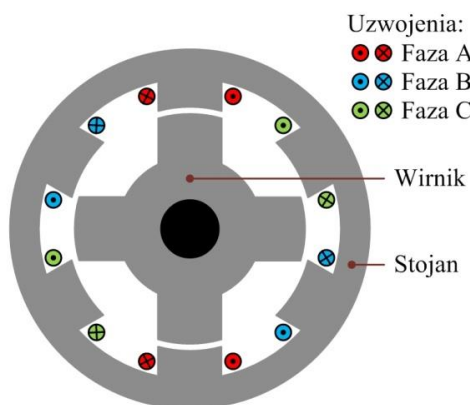
Wśród synchronicznych silników reluktancyjnych wyróżnia się:

- synchroniczne silniki reluktancyjne (bez klatki rozruchowej) nazywane w skrócie SynRM,
- synchroniczne silniki reluktancyjne z klatką rozruchową.

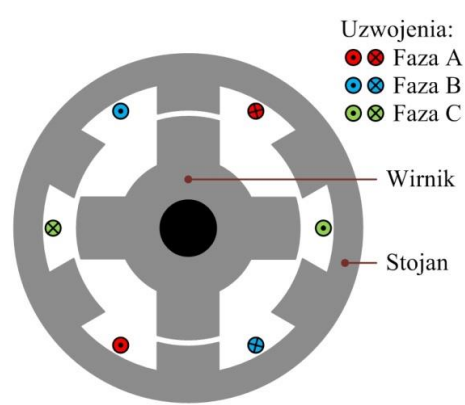
Stojan synchronicznego silnika reluktancyjnego nie różni się niczym od stojana silnika indukcyjnego. Natomiast wirnik posiada wydrążenia w materiale ferromagnetycznym [1]. Przykładowy kształt czterobiegunowego wirnika silnika SynRM przedstawiono na rys. 3.1. Istnieją również synchroniczne silniki reluktancyjne z klatką rozruchową [2][8]. Klatka wirnika takiego silnika zbudowana jest z małych i dużych prętów. Kształt wirnika wraz z prętami klatki rozruchowej przedstawiono na rys 3.2. Do zalet synchronicznego silnika reluktancyjnego z klatką rozruchową należy zaliczyć możliwość zasilania bezpośrednio z sieci, pracę z prędkością synchroniczną oraz zdolność powrotu do prędkości synchronicznej po przekroczeniu maksymalnego momentu obciążenia i powrocie poniżej jego wartości maksymalnej.

Do przełączalnych silników reluktancyjnych zalicza się następujące typy:

- CSRSM nazywane również klasycznymi przełączalnymi silnikami reluktancyjnymi,
- MCSRM,
- TSRM.

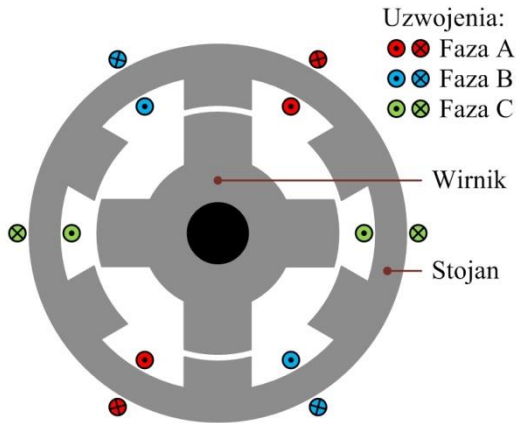


Rys. 3.3. Przekrój silnika CSRSM.

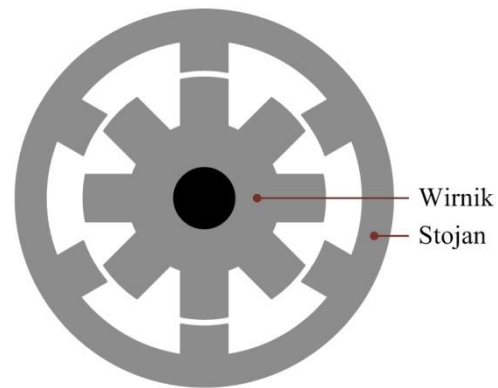


Rys. 3.4. Przekrój silnika MCSRM.

Wirniki silników CSRSM, MCSRM i TSRM są identycznie zbudowane. Klasyczny przełączalny silnik reluktancyjny posiada uzwojenia nawinięte na biegunach stojana (rys. 3.3) [10]. W silniku MCSRM uzwojenia o biegunowości N i S są umieszczone na przemian (rys. 3.4) [10]. W silniku TSRM zastosowano uzwojenia toroidalne nawinięte wokół jarzma stojana (rys. 3.5) [9]. Reasumując jarzma stojanów silników CSRSM, MCSRM i TSRM są podobnie zbudowane a różnica polega na sposobie rozmieszczenia uzwojeń.

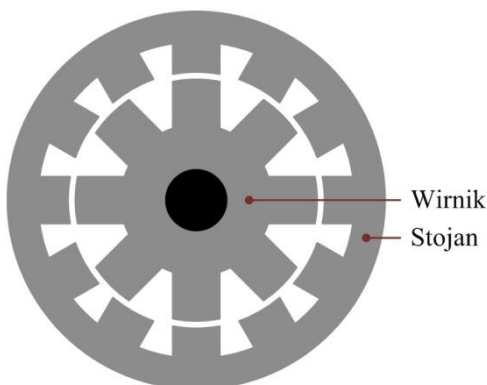


Rys. 3.5. Przekrój silnika TSRM.

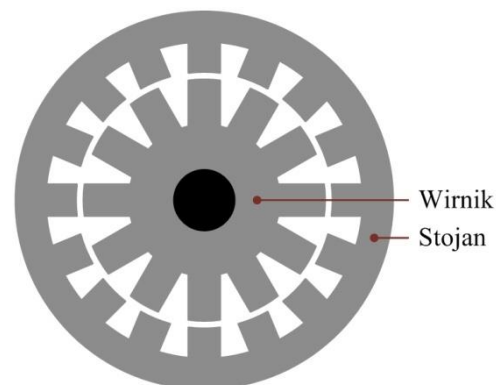


Rys. 3.6. Przekrój silnika posiadającego 6 biegunów stojana i 8 biegunów wirnika.

W przełączalnych silnikach reluktancyjnych parzysta liczba biegunów wirnika i stojana jest różna [4]. Rozmieszczenie biegunów stojana i wirnika musi umożliwiać ustawienie biegunów wirnika w osi biegunów stojana poszczególnego pasma fazowego. W silnikach zbudowanych z jednego lub dwóch pasm fazowych moment rozruchowy nie występuje w całym zakresie położenia wirnika. Na rys. 3.3, rys. 3.4, rys. 3.5 przedstawiono silniki trójfazowe składające się z sześciobiegunowych stojanów i czterobiegunowych wirników [4]. Kąt pomiędzy maksymalną a minimalną reluktancją wirnika czterobiegunowego wynosi  $45^\circ$ . Rys. 3.6 przedstawia silnik zbudowany z sześciobiegunowego stojana i osmiobiegunowego wirnika. Kąt pomiędzy maksymalną a minimalną reluktancją wirnika osmiobiegunowego wynosi  $22,5^\circ$ . Dla stojanów sześciobiegunowych kąt pomiędzy poszczególnymi pasmami fazowymi jest równy  $60^\circ$ . Zwiększenie liczby biegunów poszczególnych pasm fazowych powoduje zmniejszenie pulsacji momentu elektromagnetycznego oraz zmniejszenie prędkości obrotowej. Na rys. 3.7 przedstawiono silnik składający się z dwunastobiegunowego stojana i osmiobiegunowego wirnika. Zwiększenie liczby biegunów stojana i wirnika przyczynia się do zmniejszenia szerokości biegunów. Zwiększenie liczby pasm fazowych również powoduje zmniejszenie pulsacji momentu jednak kosztem zwiększenia ilości półprzewodnikowych elementów przełączających. Rys. 3.8 przedstawia silnik zbudowany z szesnastobiegunowego stojana i dwunastobiegunowego wirnika.

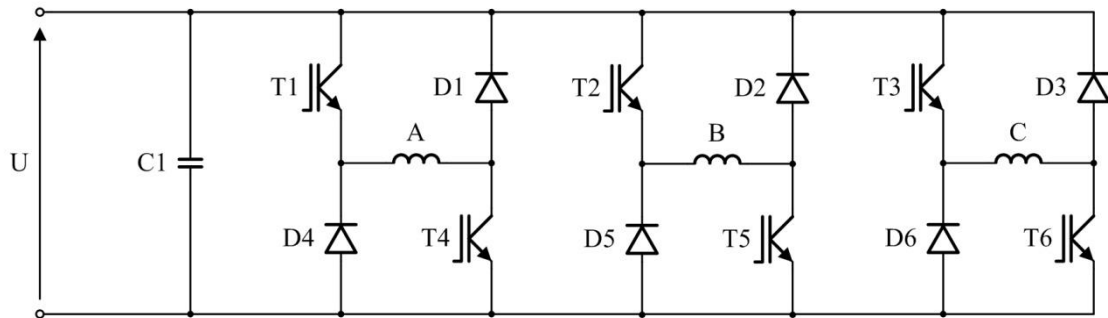


Rys. 3.7. Przekrój silnika zbudowanego z 12 biegunów stojana i 8 biegunów wirnika.

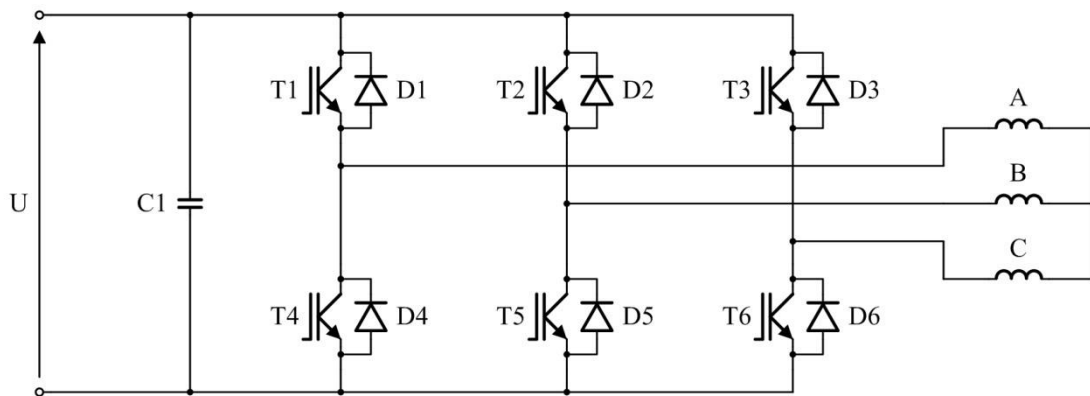


Rys. 3.8. Przekrój silnika zbudowanego z 16 biegunów stojana i 12 biegunów wirnika.

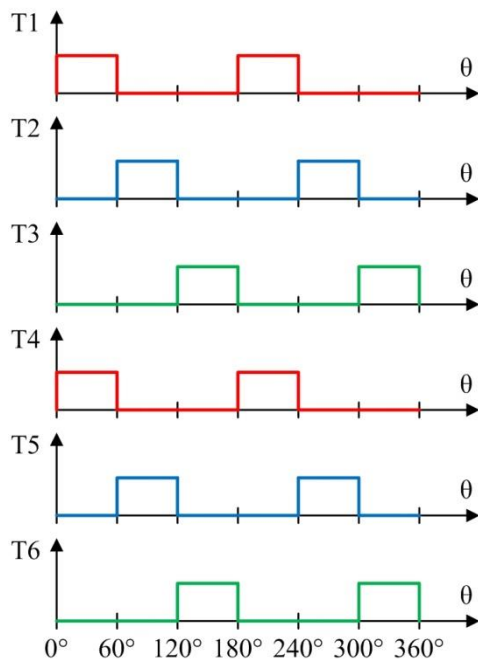
#### 4. Rodzaje przekształtników zasilających silniki reluktancyjne



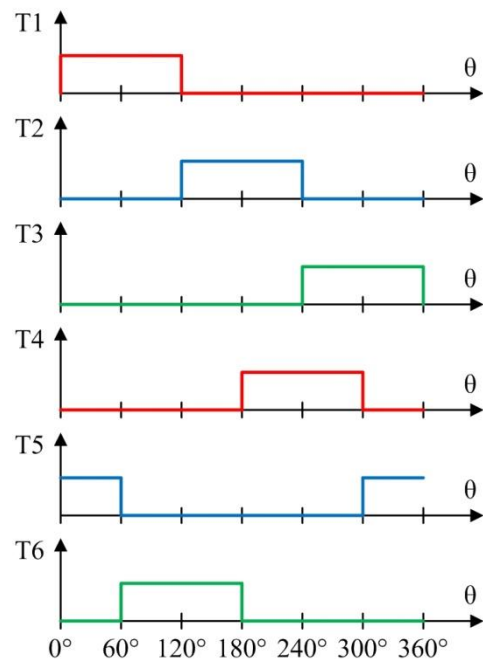
Rys. 4.1. Schemat ideowy przekształtnika do zasilania trójfazowego silnika CSRSM.



Rys. 4.2. Schemat ideowy przekształtnika do zasilania trójfazowych silników: SynRM, MCSRM, TSRM.



Rys. 4.3. Sekwencja sygnałów sterujących tranzystorami IGBT z rys. 4.1 w funkcji kąta położenia wirnika dla trójfazowego silnika CSRSM.



Rys. 4.4. Sekwencja sygnałów sterujących tranzystorami IGBT z rys. 4.2 w funkcji kąta położenia wirnika dla trójfazowych silników: SynRM, MCSRM, TSRM.

Rys. 4.1 przedstawia schemat obwodu głównego przekształtnika służącego do zasilania trójfazowego silnika CSRSM [7][9]. Przekształtnik ten zbudowany jest z kondensatora oraz sześciu gałęzi. Każda gałąź zawiera szeregowo połączony tranzystor IGBT z diodą zwrotną. Uzwojenia A, B, C silnika są wpięte pomiędzy połączenie tranzystora z diodą. Na rys. 4.3 przedstawiono sekwencję sygnałów sterujących tranzystorami IGBT w funkcji kąta położenia wirnika dla klasycznego trójfazowego silnika reluktancyjnego [9]. Kąt obrotu wirnika determinuje odpowiednie sterowanie tranzystorami. Wyznaczenie kąta obrotu wirnika odbywa się za pomocą czujników położenia lub odpowiednich algorytmów sterujących. Do wad tego rozwiązania należy zaliczyć konieczność stosowania połączenia uzwojeń silnika z przekształtnikiem za pomocą sześciu przewodów zasilających oraz stosowanie oddzielnych tranzystorów IGBT i diod zwrotnych.

Na rys. 4.2 przedstawiono schemat obwodu głównego typowego falownika służącego do zasilania trójfazowych silników indukcyjnych [7][9]. Odpowiednio zmodyfikowany algorytm sterowania standardowego falownika umożliwia zasilanie trójfazowych silników: SynRM, MCSRM, TSRM. Przekształtnik ten zbudowany jest z kondensatora oraz trzech gałęzi. Każda gałąź zawiera 2 moduły składające się z tranzystora i diody zwrotnej połączone szeregowo. Uzwojenia A, B, C silnika połączone w gwiazdę są wpięte pomiędzy połączenie tranzystorów z poszczególnych gałęzi. Rys. 4.4 przedstawia sekwencję sygnałów sterujących tranzystorami IGBT w funkcji kąta położenia wirnika dla trójfazowych silników: SynRM, MCSRM, TSRM [9]. W przypadku zasilania silników MCSRM i TSRM konieczne jest stosowanie czujników położenia wirnika lub odpowiednich algorytmów sterujących. Zaletą tego rozwiązania jest możliwość przystosowania produkowanych falowników do zasilania silników: SynRM, MCSRM, TSRM.

## 5. Zastosowanie silników reluktancyjnych

Silniki reluktancyjne nadają się do zastosowania w przemyśle energetycznym, chemicznym, górniczym, transportowym, maszynowym, elektronicznym. Silniki te przystosowane są do napędu między innymi urządzeń takich jak: wentylatory, pompy, sprężarki, taśmociągi, tokarki, wyciągarki, suwnice, podnośniki, dźwigi, mieszalniki. Maszyny te mogą być zastosowane w urządzeniach wymagających stałej prędkości obrotowej np. w napędach złożonych z kilku silników jak również w automatyce i robotyce. Obecnie stosowane w elektronarzędziach zawodne silniki komutatorowe mogą zostać zastąpione odpornymi na pył przemysłowymi silnikami reluktancyjnymi.

Prowadzone są badania przez naukowców Politechniki Rzeszowskiej nad zastosowaniem klasycznych reluktancyjnych silników przełączalnych w napędzie pojazdów elektrycznych [5].

Naukowcy Politechniki Wrocławskiej prowadzą badania nad możliwością zastosowania synchronicznych silników reluktancyjnych z klatką rozruchową do napędu urządzeń w bardzo niskich temperaturach [2]. Również zajmują się badaniami symulacyjnymi nad perspektywą wykorzystania klasycznych silników reluktancyjnych w urządzeniach gospodarstwa domowego, ponieważ aktualnie używane silniki komutatorowe posiadają niską niezawodność [6].

Koncern ABB posiada w swojej ofercie handlowej typoszereg synchronicznych silników reluktancyjnych w komplecie z przekształtnikiem w zakresie mocy od 11 do 315 kW [1]. Produkowane silniki według danych ABB charakteryzują się wysoką niezawodnością oraz zwiększającą sprawność energetyczną układów napędowych w porównaniu z silnikami indukcyjnymi, również przy pracy z niepełnym obciążeniem, czego skutkiem jest mniejsze zużycie energii elektrycznej. Oferowane silniki reluktancyjne odpowiadają gabarytom oraz mocom znamionowym produkowanych silników indukcyjnych, co umożliwia ich łatwą zamianę bez konieczności wykonywania modyfikacji mechanicznych. Przekształtniki dostarczane w komplecie posiadają zaimplementowany algorytm bezpośredniego sterowania momentem, który charakteryzuje się precyzyjną kontrolą prędkości oraz momentu obrotowego [1]. Oferowane przekształtniki są również przystosowane do pracy z silnikami indukcyjnymi i silnikami z magnesami trwałymi.

Fabryka silników elektrycznych Besel posiada w swojej ofercie handlowej typoszereg synchronicznych silników reluktancyjnych z klatką rozruchową w zakresie mocy od 0,12 do 1,1 kW [3].



## 6. Wnioski

Przedstawione w artykule silniki reluktancyjne stanowią dużą konkurencję dla silników indukcyjnych, komutatorowych i z magnesami trwałymi. Wysoka niezawodność silników reluktancyjnych minimalizuje koszty związane z obsługą i eksploatacją oraz wydłuża okresy międzyprzeglądowe. Większe zapotrzebowanie na moc bierną zostaje wyeliminowane przez stosowanie do ich zasilania przekształtników. Koszty produkcji tych silników są znacznie mniejsze w porównaniu z kosztami produkcji silników indukcyjnych, komutatorowych i z magnesami trwałymi. Nieskomplikowana budowa maszyn reluktancyjnych przyspiesza i ułatwia naprawę w przypadku uszkodzenia. Napęd elektryczny charakteryzuje się cichą pracą oraz wysoką sprawnością w porównaniu z silnikami spalinowymi jak również może być stosowany w zamkniętych pomieszczeniach. Obecnie opracowuje się pojazdy elektryczne umożliwiające zwrot energii do źródła zasilania podczas hamowania. W pojazdach elektrycznych zasilanych z akumulatorów wymaga się dużej sprawności układu napędowego. W związku z zaletami i szerokimi możliwościami zastosowania silników reluktancyjnych konieczne staje się prowadzenie badań na ich konstrukcjami oraz algorytmami sterowania.

## 7. Literatura

- [1] ABB: *Pakiety napędowe z synchronicznymi silnikami reluktancyjnymi dla aplikacji przemysłowych. Zoptymalizowany koszt eksploatacji*. Broszura, 2014.
- [2] Azarewicz S., Zalas A.: *Możliwości wykorzystania silników reluktancyjnych z rozruchem asynchronicznym do pracy w ciekłych gazach*. Prace Naukowe Instytutu Maszyn, Napędów i Pomiarów Elektrycznych Politechniki Wrocławskiej. Studia i materiały. Vol. 59, nr 26. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2006.
- [3] Besel S.A.: *Silniki trójfazowe reluktancyjne*. Katalog – K.K. 68/12.
- [4] Bieńkowski K., Bucki B.: *Trójfazowe reluktancyjne silniki przelączalne*. 39th International Symposium on Electrical Machines. SME, Gdańsk – Jurata 2003.
- [5] Bogusz P., Korkosz M., Mazurkiewicz A., Prokop J.: *Analiza właściwości silników reluktancyjnych przelączalnych do napędu pojazdów elektrycznych*. Zeszyty problemowe - Maszyny Elektryczne Nr 93/2011. Branżowy Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Maszyn Elektrycznych "Komel".
- [6] Bogusz P., Korkosz M., Prokop J.: *Badania symulacyjne silników reluktancyjnych przelączalnych przeznaczonych do napędu wysokoobrotowego*. Prace Naukowe Instytutu Maszyn, Napędów i Pomiarów Elektrycznych Politechniki Wrocławskiej. Studia i materiały. Vol. 66, nr 32, t. 1. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2012.
- [7] Clothier A. C., Mecrow B. C.: *Inverter Topologies and Current Sensing Methods for Short Pitched and Fully Pitched Winding SR Motors*. Applied Power Electronics Conference and Exposition Annual IEEE Conference - APEC, 1999.
- [8] Glinka T.: *Silnik reluktancyjny 1-fazowy z rozruchem asynchronicznym*. Zeszyty problemowe - Maszyny Elektryczne Nr 77/2007. Branżowy Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Maszyn Elektrycznych "Komel".
- [9] Ji-Young L., Byoung-Kuk L., Jung-Jong L., Hong Jung-Pyo H.: *A Comparative Study of Switched Reluctance Motors with Conventional and Toroidal Windings*. IEEE International Conference on Electric Machines and Drives, 2005.
- [10] Mecrow B. C., Weiner C., Clothier A. C.: *The Modeling of Switched Reluctance Machines With Magnetically Coupled Windings*. IEEE Transactions on Industry Applications. Vol. 37, no. 6, 2001.
- [11] Plamitzer A. M.: *Maszyny elektryczne*. WNT, Warszawa 1986.



**BADANIA ZAGROŻENIA KOROZJĄ ŻELBETOWYCH STÓP FUNDAMENTOWYCH SŁUPÓW  
HALI PRODUKCYJNEJ W ZAKŁADZIE CHEMICZNYM**

Autorzy: mgr inż. Jacek Kołodziej, mgr inż. Michael Pamuła <sup>a</sup>

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Mariusz Jaśniok

<sup>a</sup> Katedra Konstrukcji Budowlanych

Wydział Budownictwa

Politechnika Śląska

e-mail: Jacek.Kolodziej@polsl.pl,

Michael.Pamula@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** konstrukcje żelbetowe, beton, stal zbrojeniowa, diagnostyka korozyjna, badania zubożenia betonu

**Streszczenie:**

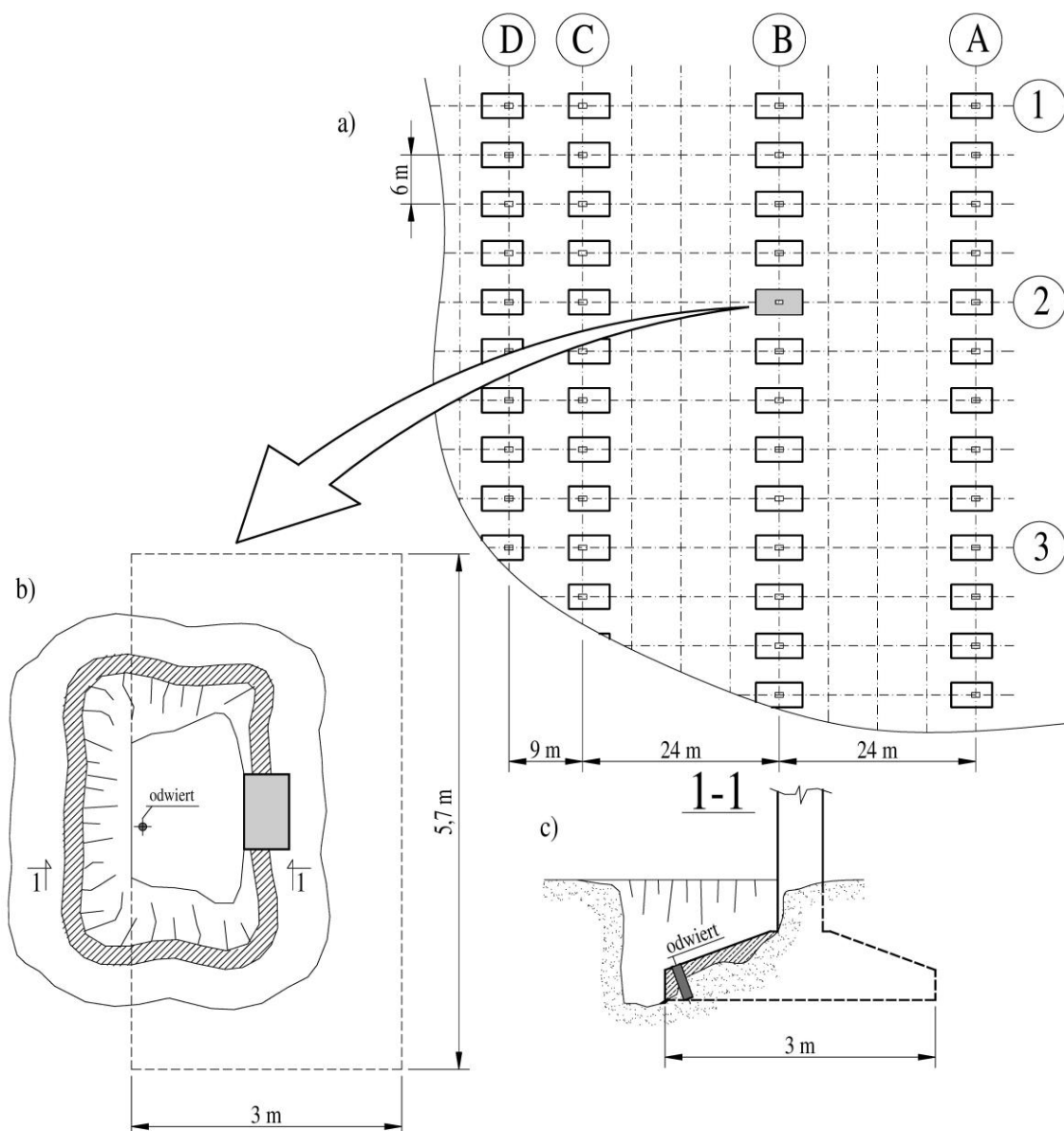
W użytkowanej ponad 40 lat hali przemysłowej na terenie zakładów chemicznych w południowej Polsce, w związku z planowaną modernizacją powstała konieczność wykonania oceny stanu technicznego konstrukcji. W ramach ekspertyzy technicznej między innymi wykonano badania korozyjne żelbetowych stóp fundamentowych słupów konstrukcji nośnej hali. W artykule opisano metodykę i przebieg badań oraz wnioski dotyczące oceny zagrożenia korozją badanych fundamentów.

**STUDIES ON CORROSION HAZARD OF CONCRETE SPOT FOOTINGS  
OF PRODUCTION HALL COLUMNS IN THE CHEMICAL PLANT**

**keywords:** reinforced concrete structures, concrete, reinforcing steel, corrosion diagnostics, tests of concrete neutralization

## 1. Wprowadzenie

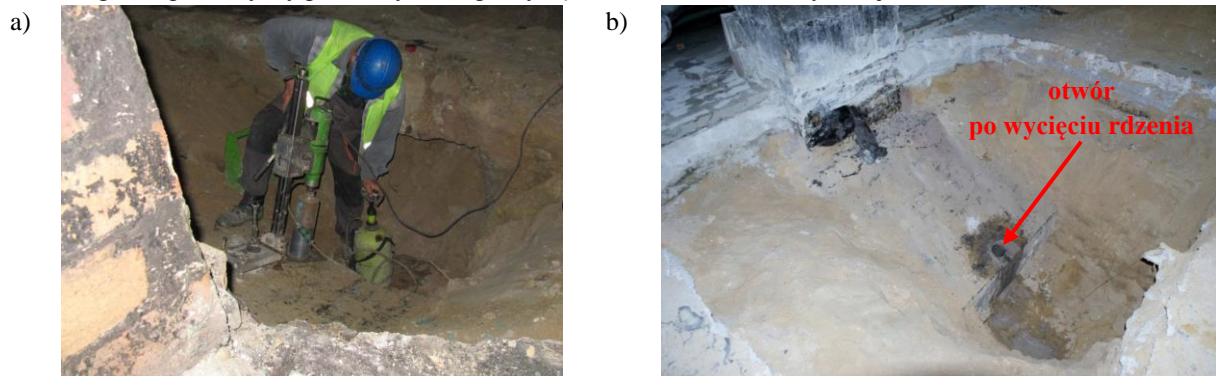
W związku z planowaną przebudową i modernizacją hali przemysłowej na terenie jednego z zakładów chemicznych na południu Polski, Katedrze Konstrukcji Budowlanych Politechniki Śląskiej zalecono wykonanie ekspertyzy technicznej fundamentów konstrukcji nośnej hali. Główną przesłanką zlecenia badań fundamentów było podejrzenie zarządcy obiektu, że sporadycznie zdarzające się lokalne awarie związane z wypływem na posadzkę hali produkowanych substancji chemicznych mogą, po ewentualnym przeniknięciu przez spękania i rysy posadzki, zagrażać bezpieczeństwu (stabilności) konstrukcji posadowienia hali. Dlatego też celem prac realizowanych w ramach ekspertyzy była wieloaspektowa analiza stanu technicznego stóp fundamentowych podpierających słupy konstrukcji nośnej hali. Natomiast w niniejszym artykule skoncentrowano uwagę jedynie na aspekcie związanym z badaniami zagrożenia korozją żelbetonowych fundamentów. Wszystkie badania przeprowadzono na wyciętych ze stóp fundamentowych walcowych rdzeniach betonowych, co stanowi typowe postępowanie przy tego typu pracach o charakterze ekspertyzowym [1, 2, 3, 4].



Rys. 1. Jedna z badanych stóp fundamentowych hali produkcyjnej: a) lokalizacja stopy na rzucie fundamentów, b) rzut odkrywki stopy, c) przekrój poprzeczny stopy ze słupem w odkrywce z zaznaczonym miejscem wykonania odwiertu

Fundamenty hali stanowiły żelbetowe stopy fundamentowe (rys. 1, 2) podpierające stalowe i żelbetowe słupy konstrukcji nośnej. Osiowe rozstawy między słupami w kierunku podłużnym obiektu wynosiły  $9 \div 24$  m, natomiast w kierunku poprzecznym rozstaw był stały i wynosił 6 m. W hali zastosowano dwa rodzaje trapezowych stóp fundamentowych: mniejsze o wymiarach podstawy  $3,0 \times 5,0$  m z mimośrodkowo usytuowanym słupem oraz nieco większe o wymiarach podstawy  $5,7 \times 3,0$  m ze słupem osadzonym centralnie.

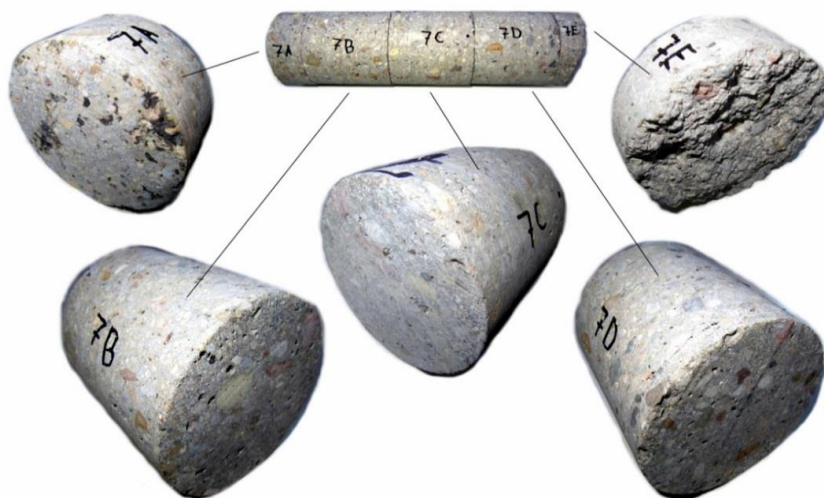
W celu przeprowadzenia badań betonu w warunkach laboratoryjnych sumarycznie wykonano dziesięć odkrywek stóp fundamentowych w różnych miejscach hali. W odsłoniętych fragmentach górnych powierzchni fundamentów (rys. 2) wytypowano jedno lub dwa miejsca, z których pobierano walcowe rdzenie betonowe. Ponieważ główne zbrojenie stóp fundamentowych znajdowało się w najniższej części betonowej bryły, równoległe do płaszczyzny podstawy, dlatego wycięte rdzenie nie zawierały zbrojenia.



Rys. 2. Widok jednej z odkrywek fundamentu: a) wiertnica do betonu w trakcie wycinania rdzenia, b) otwór po wycięciu rdzenia przy dolnej krawędzi ukośnej powierzchni stopy

W odkrywkach fundamentów rdzenie zostały wycięte wiertnicą do betonu (rys. 2a). Łącznie pobrano do badań piętnaście rdzeni o stałej średnicy 104 mm i zróżnicowanych długościach od 160 do 460 mm. Na powierzchni rdzeni stwierdzono izolację przeciwwilgociową o zróżnicowanej grubości (widoczny czarny nalot na górnej powierzchni próbki).

Kolejnym etapem po pobraniu rdzeni, było ich przygotowanie do badań w warunkach laboratoryjnych, poprzez podział na mniejsze regularne elementy – próbki (rys. 3). Wycinając próbki starano się zachować stosunek wysokości do średnicy próbki zbliżony do jedności, zalecany w nieomawianych w niniejszym artykule badaniach wytrzymałościowych. Nie dotyczyło to próbek z warstw zewnętrznych oraz próbek krańcowych, z uwagi na nieregularny kształt zakończenia rdzeni. Otrzymano w ten sposób z 15. rdzeni 54 próbki do dalszych badań.



Rys. 3. Podział betonowego rdzenia na walcowe próbki



## 2. Przyjęte założenia do badań korozyjnych żelbetowych stóp fundamentowych

W przypadku konstrukcji żelbetowych może występować zarówno korozja stali zbrojeniowej, korozja betonu jak i równoczesna korozja stali i betonu. Ocenę stopnia zagrożenia korozją prętów zbrojeniowych w betonie zazwyczaj prowadzi się poprzez badania właściwości ochronnych otuliny betonowej oraz badania elektrochemiczne stali zbrojeniowej [5, 6]. Natomiast badania korozji betonu najogólniej rzecz ujmując zmierzają do ustalenia przyczyn spadku wytrzymałości lub zwartości struktury betonu. W opisywanych badaniach przeprowadzenie badań elektrochemicznych (np. polaryzacyjnych) nie było technicznie możliwe [7], ze względu na brak dostępu do głównego zbrojenia stóp fundamentowych, zlokalizowanego w jej dolnej części. Natomiast badania właściwości ochronnych betonu względem stali zbrojeniowej oraz badania chemiczne betonu wykonano realizując w pierwszej kolejności nieniszczące badania cech fizycznych – gęstości i nasiąkliwości. W dalszej kolejności próbki zostały poddane badaniom wytrzymałościowym oraz chemicznym stopnia zubożenia betonu. Ocenę stopnia zubożenia betonu wykonano w sposób precyzyjny, poprzez pomiar pH w modelowych roztworach cieczy porowej betonu oraz w sposób zgrubny testem fenoloftaleinowym. Ze względu na niszczący charakter obu badań na każdej próbce zostało wykonane tylko jedno z wymienionych badań [5, 8].

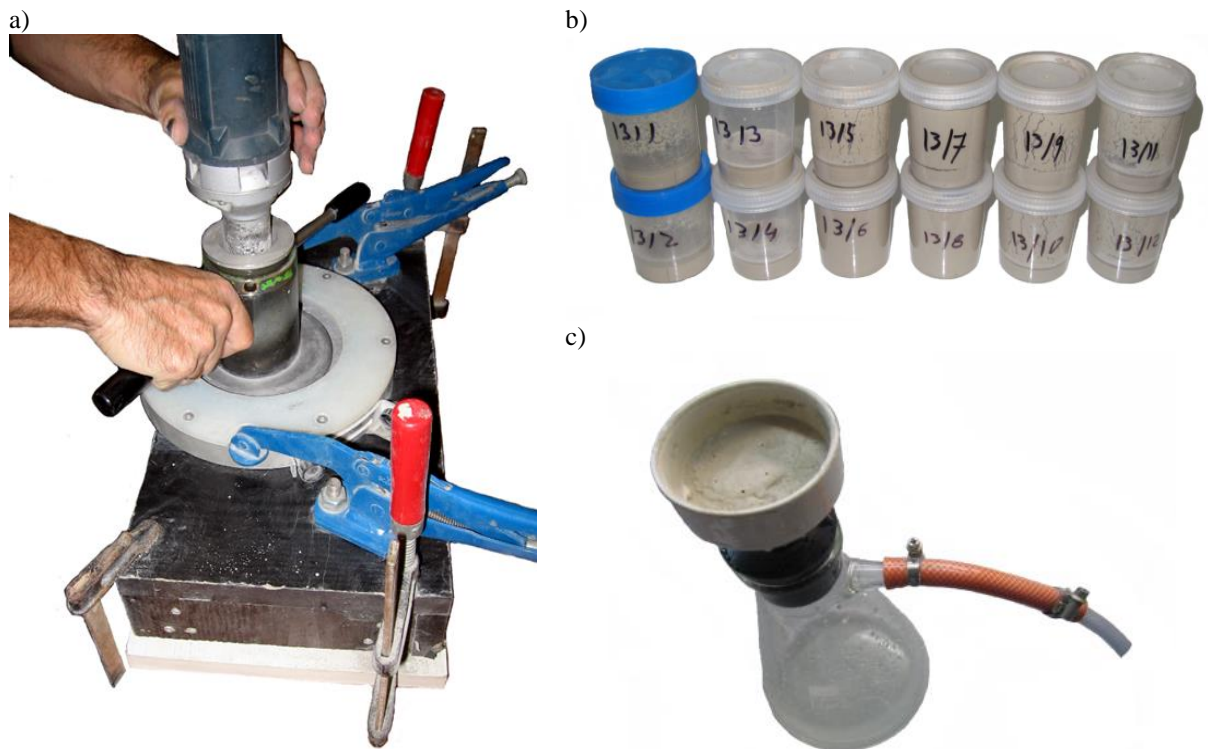
## 3. Precyzyjna ocena stopnia zubożenia betonu poprzez pomiar pH cieczy porowej betonu

Pierwszym z badań chemicznych było badanie stopnia zubożenia betonu w tzw. modelowych roztworach cieczy porowej betonu. Generalnie do odwzorowania cieczy porowej betonu można zastosować jedną z trzech metod [5]. Pierwszą z nich jest metoda ekstrakcji ciśnieniowej opracowana w Francji [6], która polega na wyciskaniu cieczy porowej z próbki pod wysokim ciśnieniem. Drugą metodą jest ekstrakcja próżniowa [9] polegająca na próżniowym zatężaniu wylugowanego wodą rozdrobnionego betonu. Ostatnią z metod, a zarazem najprostszą i najszybszą techniką odwzorowania cieczy porowej, jest wykonanie wyciągu wodnego z rozdrobnionego betonu. Ponieważ omawiane badania były realizowane w ramach ekspertyzy technicznej, dlatego też ze względu na ograniczenia czasowe zdecydowano się zastosować trzecią z wymienionych metod.

W pierwszym kroku pozyskano materiał do badań (rys. 4a) poprzez warstwowe pobieranie rozdrobnionego betonu. Metodyka badania jest następująca. Po umieszczeniu na stanowisku próbki nakłada się na nią prowadnicę urządzenia ściągającego, która ogranicza obszar ściągania do koła o średnicy 73 mm. W prowadnicy umieszcza się ściernicę i ustala skok frezu. Przemieszczając ręcznie ściernicę w ograniczeniach prowadnicy następuje warstwowe rozdrabnianie betonu. Uzyskany rozdrobniony beton umieszcza się w oznakowanych pojemnikach do dalszej analizy (rys. 7b). W przypadku badanych pięciu próbek wykonano ściąganie w 12. warstwach o grubości 2 mm [5].

Następnie wykonano wyciąg wodny poprzez zmieszanie rozdrobnionego betonu z wodą destylowaną w stosunku wagowym 1:1 [5]. Otrzymaną zawiesinę wstrząsano co kilka godzin w ciągu doby. W ostatnim etapie przeprowadzono filtrowanie zawiesiny przez sączek. Ze względu na bardzo wolny przebieg sączenia zastosowano podciśnienie wykorzystując kolbę połączoną z pompą próżniową (rys. 4c). Faza stała zawiesiny zostaje w ten sposób odsączona, a faza ciekła w przybliżeniu odwzorowuje ciecz zawartą w porach betonu. Tak otrzymane wyciągi wodne poddano badaniu pH za pomocą pehametru stacjonarnego Mettler Toledo (rys. 5). Na wykresie (rys. 6) czerwonymi liniami przerywanymi naniesiono dwa poziome graniczne odczyny cieczy porowej betonu: pH = 11,8 oraz pH = 10. Poniżej pierwszej z wymienionych wartości granicznych (pH < 11,8) następuje inicjacja procesów korozyjnych na zbrojeniu. Natomiast zubożenie betonu poniżej drugiej wartości granicznej (pH < 10) może powodować destrukcję struktury betonu [5]. Analiza otrzymanych pięciu rozkładów wartości pH wskazuje, że w żadnej z analizowanych próbek nie nastąpiło zubożenie cieczy porowej poniżej poziomu (pH < 10). Natomiast w każdej z badanych próbek, chociaż w jednej warstwie nastąpiło przekroczenie poziomu pH, poniżej którego powierzchnia stali zbrojeniowej w betonie może być zagrożona procesami korozyjnymi.

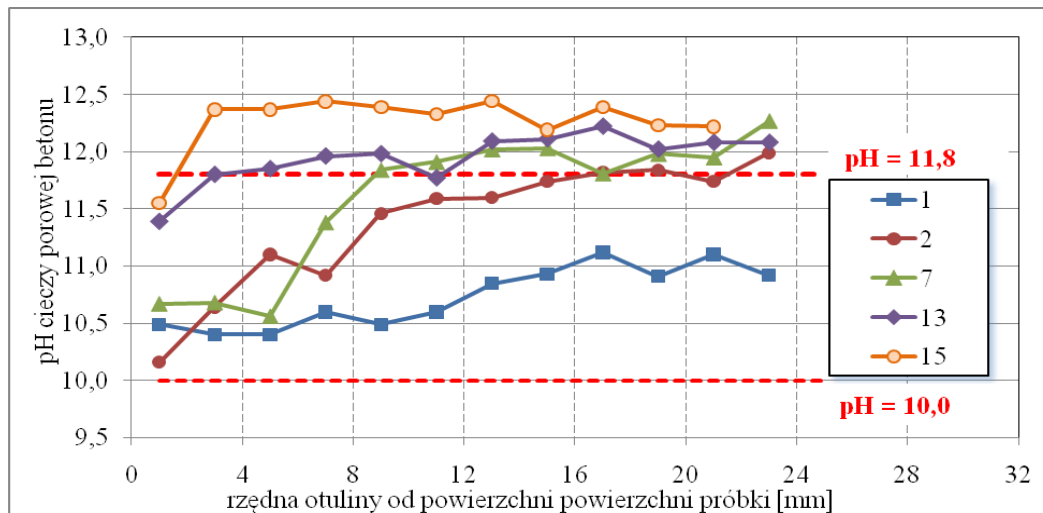




Rys. 4. Odwzorowanie cieczy porowej z betonu próbek: a) stanowisko do warstwowego pobierania betonu, b) oznakowane pojemniki z pobranym materiałem do badań, c) układ wykorzystujący podciśnienie do przesączania zawiesiny rozdrobnionego betonu w wodzie destylowanej



Rys. 5. Pomiar pH wyciągu wodnego z betonu modelującego w przybliżeniu ciecz porową betonu



Rys. 6. Rozkład wartości pH betonu w próbkach

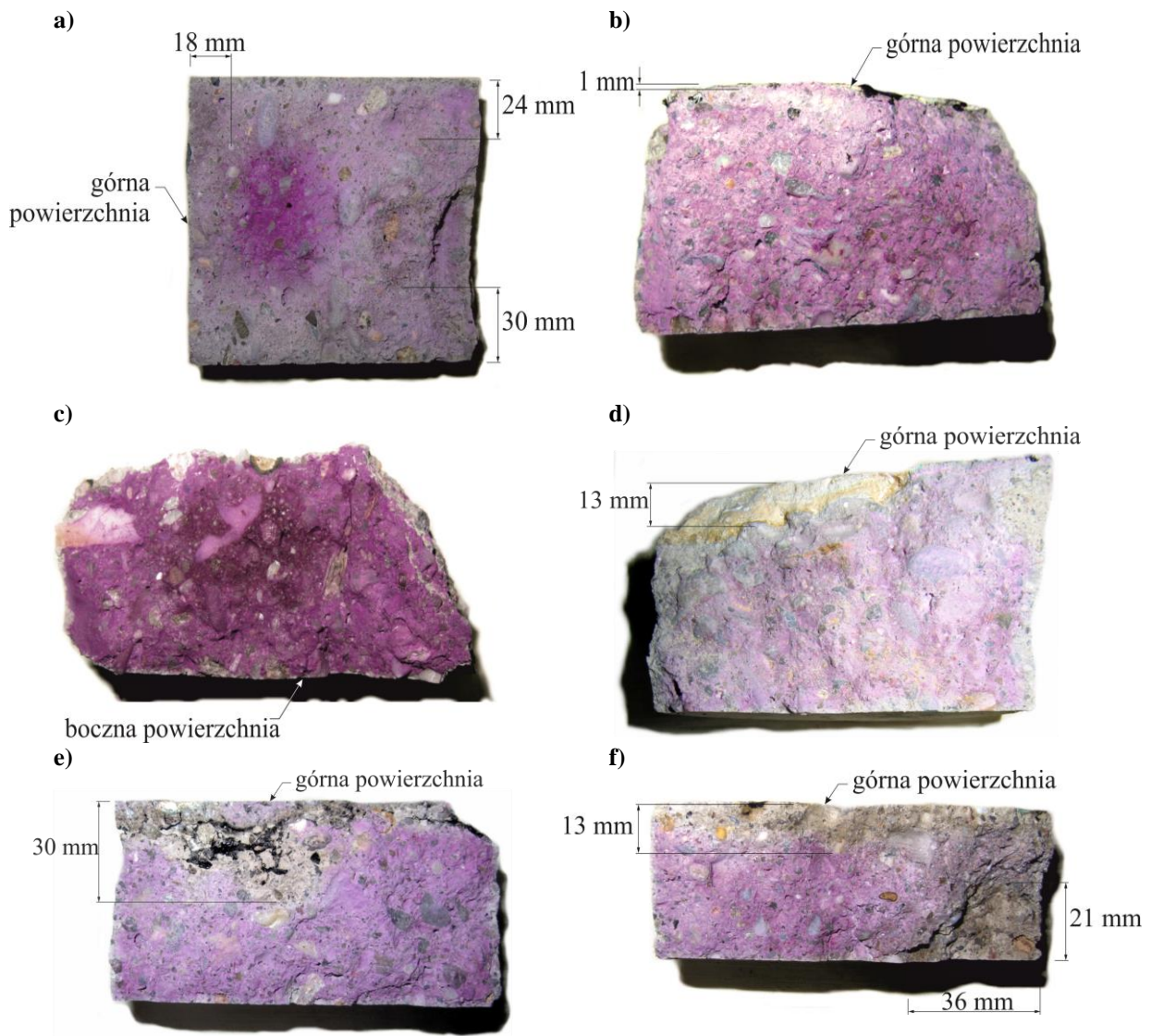
#### 4. Oszacowanie stopnia zobojętnienia betonu metodą fenoloftaleinową

Drugim sposobem oceny stopnia zobojętnienia betonu fundamentów na podstawie badania próbek wyciętych z walcowych rdzeni było badanie za pomocą roztworu fenoloftaleiny. Generalnie tego typu oszacowanie można przeprowadzić jeszcze wykorzystując inne substancje chemiczne [10]. Przykładem takich odczynników jest Deep Purple Indicator, zmieniający barwę gdy  $\text{pH} < 8,5$ - $9,5$  oraz Rainbow Indicator pozwalający na dokładniejszą ocenę pH ze względu na szerszą skalę zabarwienia ( $\text{pH} \sim 5$  – kolor czerwony,  $\text{pH} \sim 7$  – żółty,  $\text{pH} \sim 9$  – zielony,  $\text{pH} \sim 11$  – fioletowy,  $\text{pH} \sim 13$  – granatowy).

Badanie metodą fenoloftaleinową wykonano na 11 próbkach wyciętych z rdzeni betonowych od strony powierzchni mającej bezpośredni kontakt z czynnikami korozyjnymi, zgodnie z procedurą zawartą w normie [5]. Badania tą metodą było wykonywane równoległe z badaniami wytrzymałościowymi, w których rozłupywano próbki metodą brazylijską. W czasie nie dłuższym niż 30 sekund od rozłupania na powierzchnię przełamu próbek rozpylano roztwór fenoloftaleiny (1 g fenoloftaleiny rozpuszczony w 70 g alkoholu etylowego i 30 g wody destylowanej). Zmianę barwy betonu na fioletową po 30 sekundach od zwilżenia roztworem fenoloftaleiny dokumentowano fotografią. Następnie przeprowadzono analizę głębokości pełnej neutralizacji betonu z dokładnością do 1 mm. Najbardziej ciekawe efekty uzyskane z przeprowadzonych badań na 11 próbkach zamieszczono na rys. 7 i 8. Na zdjęciach kolor fioletowy wskazuje na beton, którego pH jest wyższe od 9. Oznacza to, że beton niezabarwiony na fioletowo jest betonem silnie zobojętnionym, którego wewnętrzna struktura może ulegać stopniowej destrukcji. Szczególną uwagę należy zwrócić na przebarwienia pojawiające się przy rysach, w okolicach których głębokość neutralizacji betonu jest znacznie większa. W takich przypadkach zgodnie z normą [5], gdy maksymalna głębokość  $d_{k \max}$  znacząco odbiega od innych wartości, to nie należy jej uwzględniać w obliczaniu średniej głębokości karbonatyzacji  $d_{k \text{sr}}$ . Nie zawsze jednak możliwe było oznaczenie miarodajnej głębokości karbonatyzacji, dlatego w niektórych przypadkach (np. rys 7d) określano średnią głębokość  $d_{k \text{sr}}$  na podstawie jedynie fragmentu górnej części przekroju. Przy oznaczaniu wyżej wymienionej głębokości pomijano wpływ „bezbarwnego” kruszywa (rys. 8a).

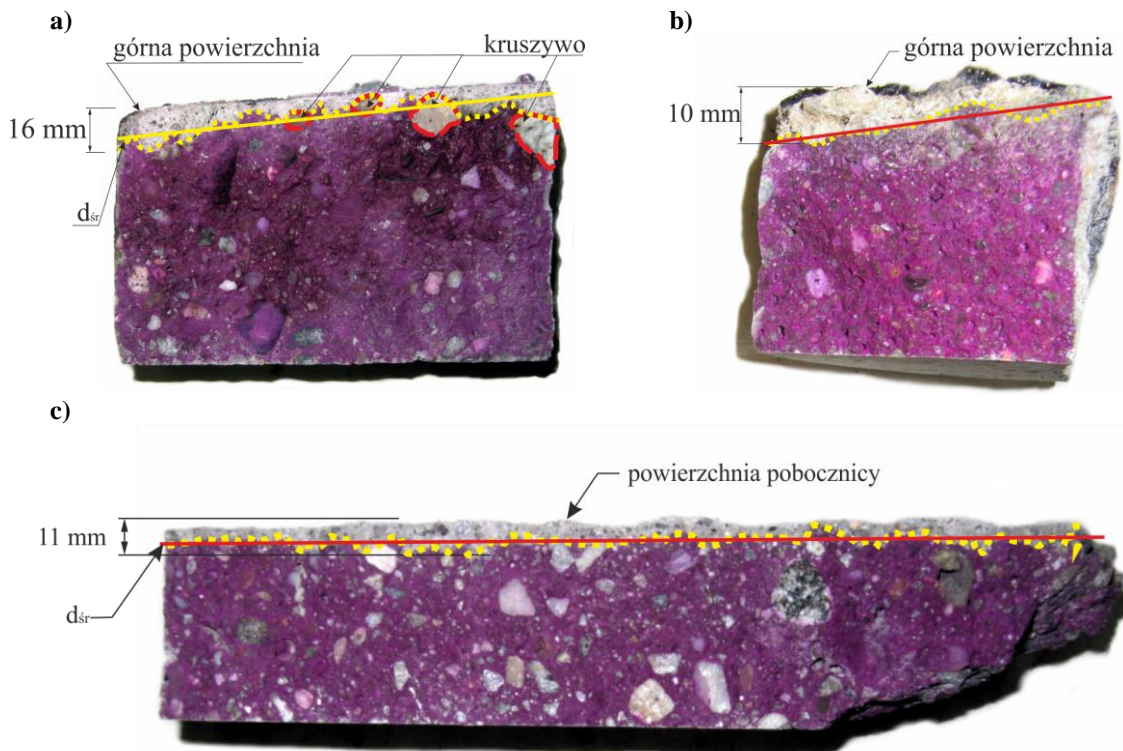
Analiza wszystkich dziewięciu zdjęć pokazuje, że głębokość silnego zobojętnienia betonu próbek jest bardzo zróżnicowana i mieści się w szerokim przedziale wartości od 1 mm do 36 mm. W największym stopniu zobojętniony (biorąc pod uwagę wielkość bezbarwnej powierzchni) jest beton próbki na rys. 7a pochodzącej z rdzenia wyciętego z górnej części fundamentu (około 25 cm poniżej posadzki hali). Natomiast największy zakres (do 30 mm) zobojętnienia betonu wystąpił w próbce rys. 7e. Nierównomiernie zobojętniony (od górnej powierzchni 13 mm, z boku 36 mm) jest beton próbki rys. 7f pochodzącej z rdzenia wyciętego ze stopy fundamentowej, w której stwierdzono spływającą po powierzchni betonu fundamentu niezidentyfikowaną ciecz. Należy podkreślić, że w zastosowanej metodzie po naniesieniu roztworu fenoloftaleiny na przełam próbki betonu zmiana koloru następuje przy  $\text{pH} \sim 9$ . Oznacza to, że mimo pełnej karbonatyzacji na grubości mniejszej niż otulina może wystąpić tuż przy zbrojeniu spadek pH do poziomu 11,8 inicjującego procesy korozyjne na

stali. Warto również zauważyć, że metoda ta nie pokazuje frontu karbonatyzacji spowodowanego takimi czynnikami jak kwasy lub kwaśne gazy [11]. Mimo wymienionych niepewności we wnioskowaniu, metoda fenoloftaleinowa w rękach doświadczonego eksperta jest cennym, bo bardzo szybkim narzędziem do zgrubnego oszacowania stopnia całkowitej neutralizacji betonu.



Rys. 7. Widok przełamów wybranych próbek po zwilżeniu roztworem fenoloftaleiny





Rys. 8. Analizy powierzchni przełamów wybranych próbek po zwilżeniu roztworem fenoloftaleiny

## 5. Podsumowanie i wnioski

Przedmiotem opisywanych badań były żelbetowe stopy fundamentowe konstrukcji nośnej hali. Celem badań była ocena jakości betonu fundamentów na podstawie wybranych testów laboratoryjnych przeprowadzonych na wyciętych rdzeniach. Generalnie w ramach opisywanego fragmentu ekspertyzy walcowe próbki poddano pięciu rodzajom badań, podzielonych umownie na trzy grupy: badania cech fizycznych (gęstości i nasiąkliwości wagowej), chemiczne (pomiar pH i metoda fenoloftaleinowa) oraz wytrzymałości (na ściskanie). Natomiast w niniejszym artykule skoncentrowano się jedynie na omówieniu badaniach chemicznych betonu.

Badania rozkładu wartości pH wykonano w tzw. modelowych roztworach cieczy porowej odwzorowanej z 5. próbek wyciętych z górnych fragmentów rdzeni (3 rdzenie poniżej poz. 0,0 m i 2 rdzenie poniżej poz. -3,6 m). Żadna z analizowanych próbek nie wykazała zubożenia cieczy porowej poniżej wartości granicznej  $\text{pH} = 10$ . Natomiast w każdej z badanych próbek, co najmniej w jednej warstwie nastąpiło przekroczenie poziomu poniżej  $\text{pH} = 11,8$ , co wskazywałoby na zagrożenie stali zbrojeniowej korozją. Jednakże w dostępnym w obrębie odkrywek betonie stóp fundamentowych nie znajdowały się żadne pręty zbrojeniowe.

Badania zubożenia betonu metodą fenoloftaleinową przeprowadzono na 11 próbkach (innych niż w badaniach wartości pH), w większości przypadków wyciętych z górnych fragmentów rdzeni. Na podstawie zmiany zabarwienia świeżego przełamu próbki (po naniesieniu roztworu fenoloftaleiny) stwierdzono, że zasięg silnego zubożenia betonu próbek jest bardzo zróżnicowany i mieści się w szerokim przedziale wartości od 1÷36 mm. W podanym zakresie beton charakteryzuje się niekorzystnie niskim  $\text{pH} \approx 9$ , który może prowadzić do jego stopniowej wewnętrznej destrukcji [12].

Badania korozyjne stóp fundamentowych nie potwierdziły obaw zarządcy badanej hali przemysłowej o istnieniu zagrożenia korozyjnego żelbetowej konstrukcji posadowienia obiektu.

## 6. Literatura

- [1] Fiertak M., Kańka S.: Ocena jakości i stopnia destrukcji betonu na podstawie badań chemicznych i wytrzymałościowych, CWG, nr 2, 1995.
- [2] Fiertak M., Kańka S.: Ocena stopnia destrukcji materiałów w żelbetowych kominach energetycznych. Inżynieria i Budownictwo, nr 7-8, 1997 .
- [3] Jaśniok M., Śliwka A., Zybura A.: Zastosowanie pomiarów polaryzacyjnych do oceny stanu zbrojenia żelbetowej podpory wiaduktu, Ochrona przed Korozją, nr 4-5, 2010, s. 220-224.
- [4] Jaśniok M., Jaśniok T., Zybura A.: Badania korozyjnego zagrożenia zbrojenia kielichowej konstrukcji budynku dworca kolejowego w Katowicach, Inżynieria i Budownictwo nr 5-6, 2010, s. 249-253.
- [5] Zybura A, Jaśniok M., Jaśniok T.: Diagnostyka konstrukcji żelbetowych. Badania korozji zbrojenia i właściwości ochronnych betonu, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2011.
- [6] Jaśniok M., Jaśniok T.: Charakterystyka procesu korozji zbrojenia w betonie. Metody diagnostyki zagrożenia korozyjnego zbrojenia w konstrukcjach żelbetowych (cz. 1), Przegląd Budowlany 2, 2007.
- [7] Jaśniok M., Jaśniok T.: Metody diagnostyki zagrożenia korozyjnego zbrojenia w konstrukcjach żelbetowych. Zaawansowane badania elektrochemiczne (cz. 4), Przegląd Budowlany, nr 7-8, 2007, s. 36-43.
- [8] Drobiec Ł., Jasiński R., Piekarczyk A.: Diagnostyka konstrukcji żelbetowych. Metodologia, badania polowe, badania laboratoryjne betonu i stali, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [9] Wieczorek G.: Korozja zbrojenia inicjowana przez chlorki i karbonatyzację otuliny, Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław 2002.
- [10] Materiały informacyjne firmy GERMAN INSTRUMENTS ([www.germann.org/top.html](http://www.germann.org/top.html))
- [11] PN-EN 14630:2007 Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych. Metody badań. Oznaczanie głębokości karbonatyzacji w stwardniałym betonie metodą fenoloftaleinową.
- [12] Zybura A., Jaśniok M., Jaśniok T.: O trwałości, diagnostyce i obserwacji konstrukcji żelbetowych, Inżynieria i Budownictwo nr 10, 2010, s. 519-525.





## OBRÓBKA CIEPLNA ORAZ CIEPLNO-MECHANICZNA STOPÓW ALUMINIUM

Autor/Autorzy: Aleksander Kowalski <sup>a</sup>

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Wojciech Ozgowicz, prof. Pol. Śl.

<sup>a</sup> Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,  
Zakład Inżynierii Materiałów Konstrukcyjnych i Specjalnych  
Mechaniczny Technologiczny  
Politechnika Śląska  
e-mail: aleksander.kowalski@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** obróbka cieplna, obróbka cieplno-plastyczna, stopy aluminium, stopy Al-Mg, utwardzanie wydzieleniowe

### Streszczenie:

W artykule przedstawiono ogólną charakterystykę stopów aluminium, ze szczególnym uwzględnieniem stopów do przeróbki plastycznej. Opisano podstawy teoretyczne obróbki cieplnej utwardzania wydzieleniowego oraz niskotemperaturowej obróbki cieplno-plastycznej. W części badawczej artykułu zaprezentowano wyniki badań twardości stopu aluminium do przeróbki plastycznej AlMg2Mn0.3 po konwencjonalnej obróbce cieplnej i jej modyfikacji wprowadzającej po operacji przesycania proces walcowania na zimno.

## HEAT TREATMENT AND THERMOMECHANICAL TREATMENT OF ALUMINIUM ALLOYS

**keywords:** heat treatment, thermomechanical treatment, aluminium alloys, Al-Mg alloys, precipitation hardening

## WSTĘP

Wzrost produkcji metali lekkich i ich stopów związany jest z możliwością zastosowania ich głównie w transporcie - szczególnie w lotnictwie, motoryzacji, budownictwie, konstrukcjach rusztowań, wyposażeniu wnętrz, elektrotechnice. Za przykład posłużyć może przemysł samochodowy, w którym obserwuje się wzrost zastosowania stopów aluminium, które nie dość, że obniżają koszty eksploatacji pojazdu, to również wpływają korzystnie na środowisko [1÷3].

Przemysł aluminium jest najmłodszym i jednocześnie największym spośród przemysłów metali nieżelaznych, a ponadto posiada największy rynek metalu wtórnego. Dzięki produkcji i rafinacji aluminium wtórnego, można zaoszczędzić do kilku procent energii potrzebnej do produkcji aluminium pierwotnego [3].

Występowanie dużej różnorodności stopów przerabianych plastycznie, które charakteryzują się dobrą odpornością na korozję, dużą gładkością powierzchni, możliwością znacznych odkształceń plastycznych oraz dobrą wytrzymałością, umożliwia wykorzystanie aluminium w coraz nowszych gałęziach techniki, takich jak np. astronautyka [1÷3, 6÷10].

Wykorzystanie stopów aluminium na różnego rodzaju elementy wymaga przeprowadzenia licznych zabiegów zwiększających ich wytrzymałość oraz wpływających na plastyczność i strukturę obrabianych stopów. Znajomość doboru istotnych parametrów obróbki cieplnej, jaką jest utwardzanie wydzieleniowe, a także parametrów obróbki cieplno- plastycznej, powinna stale rosnąć. Informacje literaturowe w znacznym stopniu wyczerpują ogólne wiadomości na temat stopów aluminium, nie mniej jednak, nie wszystkie procesy strukturalne oraz zmiany własności użytkowych, zachodzące podczas tych operacji są jeszcze w pełni poznane. Wiedza ta jest w dalszym ciągu uzupełniana, aby możliwe było poszerzenie obszaru zastosowania aluminium i jego stopów [1÷4, 6÷14].

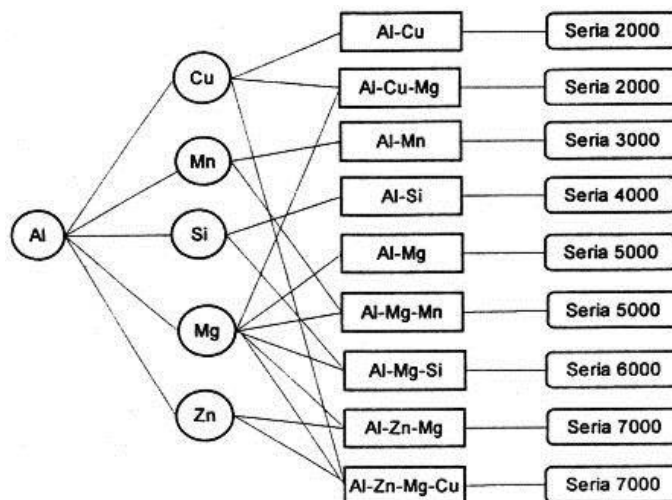
Celem części badawczej artykułu jest określenie wpływu obróbki cieplnej i cieplno- plastycznej na twardość wybranego stopu aluminium do przeróbki plastycznej.

## 1. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA STOPÓW ALUMINIUM

Czyste aluminium jest stosowane w technice stosunkowo rzadko. Powszechnie stosowane są stopy aluminium, które w wielu przypadkach wykazują lepsze własności niż czysty metal. Stopy techniczne aluminium dzieli się na dwie grupy [1, 2]:

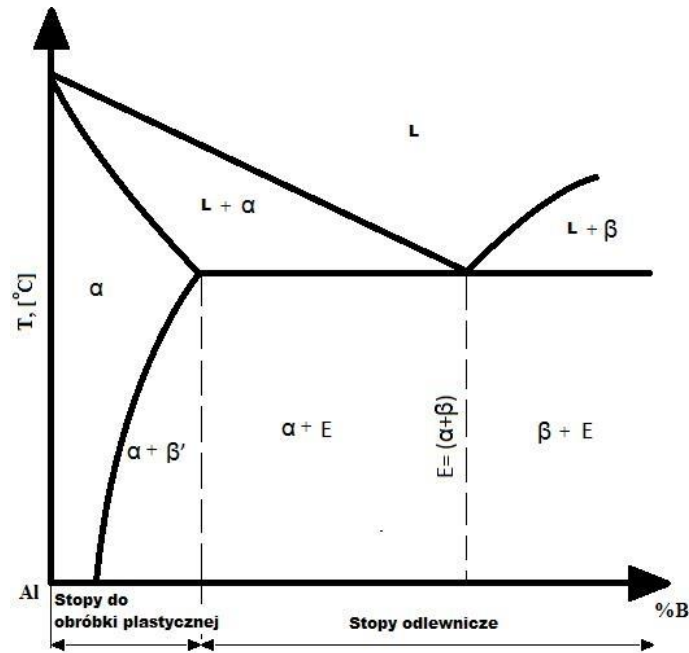
- do obróbki plastycznej
- odlewnicze.

Część stopów z tych grup jest stosowana zarówno jako odlewnicze, jak i do obróbki plastycznej. Podział stopów aluminium, ze względu na skład chemiczny, ujęto w seriach od 2000 do 7000 i przedstawiono na schemacie – rys. 1 [1, 5, 8].



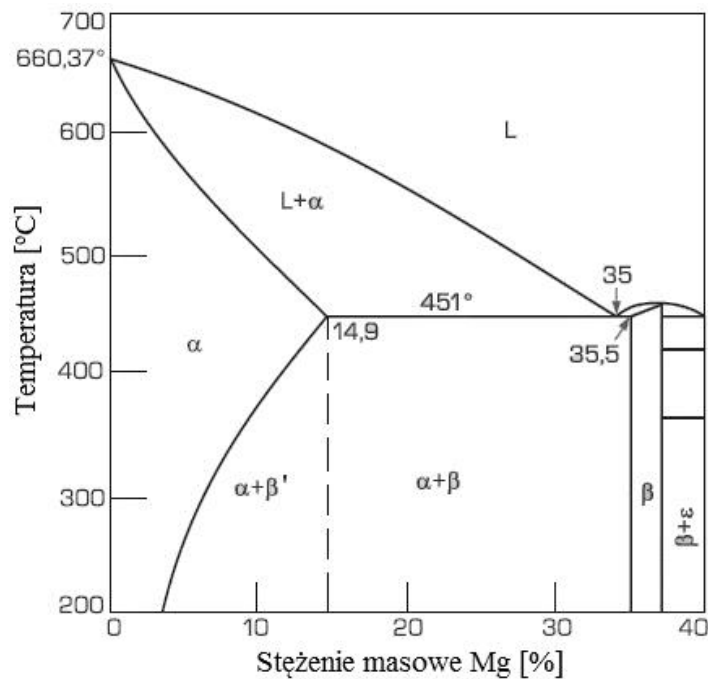
Rys. 1. Przykład klasyfikacji stopów Al według normy ASTM [5].

Typowy układ równowagi dwuskładnikowych stopów aluminium, wraz z podziałem na stopy do obróbki plastycznej oraz stopy odlewnicze, przedstawiono na wykresie – rys. 2 [2, 5].



Rys. 2. Fragment układu równowagi fazowej dwuskładnikowych stopów aluminium [1].

Stopy aluminium z magnezem do zawartości ok. 15% Mg mają budowę dwufazową, składającą się z roztworu granicznego  $\alpha$  o zmniejszającej się rozpuszczalności wraz z obniżaniem temperatury i wydzieleń fazy  $\beta$  ( $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ ). W przypadku dużej zawartości Mg, przy ok. 35,5% Mg, występuje mieszanina eutektyczna roztworu  $\alpha$  z roztworem stałym wtórnym  $\beta$  na osnowie fazy elektronowej  $\text{Al}_8\text{Mg}_5$  – rys. 3. Większa liczba wydzieleń fazy  $\beta$  wpływa na zwiększenie szybkości krzepnięcia [1, 2, 4].



Rys. 3. Fragment wykresu równowagi Al-Mg [2].

Zawartość żelaza, jako zanieczyszczenia, powoduje, że stopy Al z Mg powinno raczej rozpatrywać się jako stop potrójny układu Al-Mg-Fe. Obecność Fe powoduje zmniejszenie rozpuszczalności Mg w Al, a także wydzielanie się dużej ilości fazy  $Al_3Fe$ , która nie przechodzi do roztworu w czasie przesycaenia. W stopach tych spotyka się również takie pierwiastki jak Mn i Si, wpływające na tworzenie się różnych faz:  $AlMg_2Mn$ ,  $AlFeSi$  lub  $Mg_2Si$ . Chrom tak samo jak mangan, wpływa na zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie, nie zmieniając w większym stopniu struktury. Umocnienie zgniotowe stopów Al-Mg powoduje wzrost wytrzymałości, natomiast obróbka cieplna, polega na wyżarzaniu ujednorodniającym, rekrystalizującym oraz odprężającym. Stopy te nadają się również do przeprowadzania utwardzania wydzieleniowego oraz możliwe jest stosowanie nisko- i wysokotemperaturowej obróbki cieplno - mechanicznej [1, 2, 4].

Stopy Al-Mg charakteryzując się podwyższoną odpornością na korozję w środowisku wody morskiej, dobrymi własnościami mechanicznymi, dobrą spawalnością oraz podatnością na głębokie tłoczenie, są stosowane w przemyśle okrętowym i lotniczym oraz spożywczym i chemicznym na wszelkiego rodzaju urządzenia [2, 7, 8].

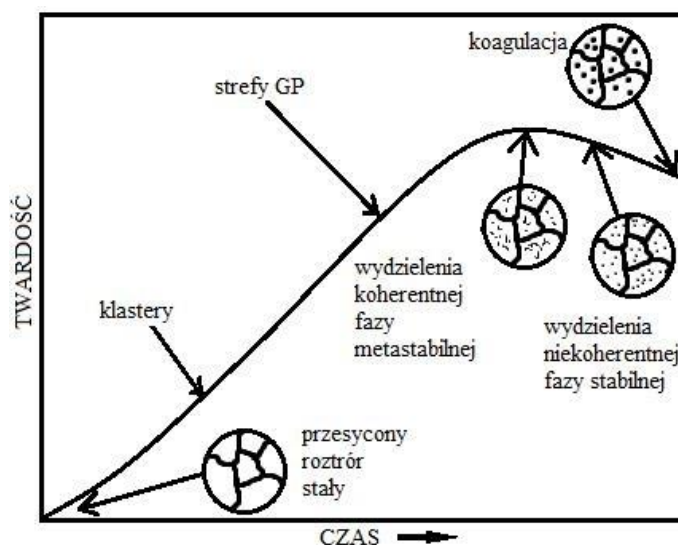
## 2. OBRÓBKA CIEPLNA STOPÓW METALI NIEŻELAZNYCH

Wzrost własności wytrzymałościowych stopów metali nieżelaznych można uzyskać głównie poprzez [5]:

- obróbkę plastyczną na zimno,
- obróbkę cieplną,
- obróbkę cieplno - plastyczną (mechaniczną).

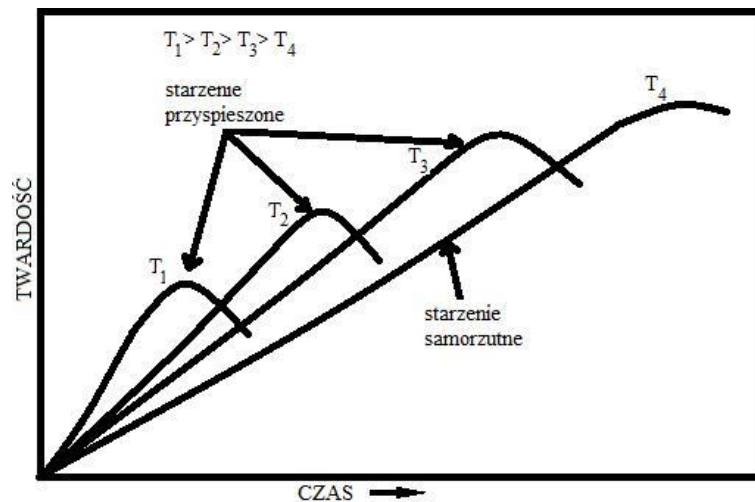
Utwardzanie wydzieleniowe składa się z dwóch operacji [5, 6, 15]:

- przesycaenia, polegającego na nagraniu stopu do temperatury o 30 do 50°C wyższej od granicznej rozpuszczalności pierwiastka lub pierwiastków stopowych, wygrzaniu w tej temperaturze i następnym szybkim chłodzeniu,
- starzenia, polegającego na nagraniu metastabilnego stopu do temperatury poniżej temperatury granicznej rozpuszczalności składników stopowych, co powoduje wydzielanie się faz umacniających w następujących stadiach (rys. 4):
  - tworzenie się klastrów w roztworze przesyconym
  - powstawanie stref GP
  - wydzielenie koherentnej fazy metastabilnej, warunkującej maksymalną twardość i własności wytrzymałościowe stopu
  - zerwanie koherencji oraz tworzenie się niekoherentnych wydzieleni stabilnych powodujących spadek twardości i wytrzymałości stopu
  - koagulacja wydzieleni w okresie tak zwanego przestarzenia.



Rys. 4. Stadia wydzielania się faz umacniających podczas starzenia [9].

Operacja starzenia może być przeprowadzana w podwyższonej temperaturze, wówczas mamy do czynienia ze starzeniem sztucznym. Natomiast prowadzenie starzenia w temperaturze otoczenia nosi nazwę starzenia naturalnego. W procesie naturalnego starzenia, inaczej zwanego samorzutnym, uzyskuje się maksymalne własności mechaniczne, ale proces ten jest bardzo czasochłonny. W przypadku starzenia przyspieszonego uzyskuje się własności nieco niższe, ale w krótszym czasie. Własności wytrzymałościowe maleją wraz ze wzrostem temperatury starzenia. Wpływ temperatury i czasu starzenia na twardość stopu przedstawiono na wykresie – rys. 5 [9].



Rys. 5. Wykres zależności twardości od czasu i temperatury starzenia [9].

### 3. OBRÓBKA CIEPLNO-PLASTYCZNA STOPÓW METALI NIEŻELAZNYCH

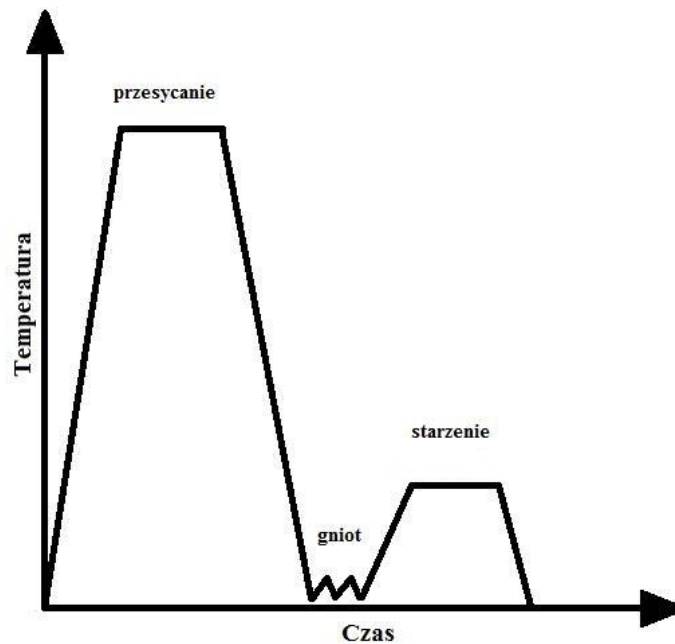
Stopy aluminium do przeróbki plastycznej, niskostopowe stopy miedzi, stopy miedzi z aluminium i inne stopy, których składniki wykazują zmniejszającą rozpuszczalność w stanie stałym wraz z obniżaniem temperatury, można poddawać niskotemperaturowej obróbce cieplno - plastycznej (NOCP). Obróbka ta obejmuje następujące procesy (rys. 6) [9]:

- nagrzewania materiału metalowego do temperatury powyżej linii granicznej rozpuszczalności składnika lub składników stopowych i chłodzenia (przesycanie),
- odkształcenia plastycznego na zimno,
- starzenia w temperaturze poniżej linii granicznej rozpuszczalności.

Tak przeprowadzony proces prowadzi do podwyższenia własności wytrzymałościowych stopów przy zachowaniu lub nieznacznym spadku własności plastycznych. Niskotemperaturowa obróbka cieplno - plastyczna ogranicza się do stopów nie posiadających odmian alotropowych [9].

Wzrost wytrzymałości można uzyskać także przez zastosowanie zwykłego odkształcenia plastycznego przed starzeniem, bez NOCP. Jednak w porównaniu z tą tradycyjną metodą, NOCP zapewnia wyższą plastyczność przy tej samej wytrzymałości, niższe naprężenia szczytkowe oraz strukturę charakteryzującą się wyższą stabilnością termiczną [9].





Rys. 6. Schemat niskotemperaturowej obróbki cieplno - plastycznej [9].

#### 4. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Badania przeprowadzono na blachach ze stopu aluminium gatunku AlMg2Mn0.3. Skład chemiczny badanego stopu przedstawiono w tablicy 1.

Tablica. 1. Skład chemiczny badanego stopu.

Gatunek stopu	Stężenie pierwiastków % wag.								
	Al	Mg	Mn	Si	Zn	Fe	Ti	Cu	Cr
AlMg2Mn0.3	96,869	2,167	0,215	0,353	0,042	0,223	0,023	0,065	0,017

Badany stop poddano konwencjonalnej obróbce cieplnej w zakresie utwardzania wydzieleniowego obejmującego przesycanie i starzenie oraz niskotemperaturowej obróbce cieplno - plastycznej łączącej operacje przesycania, odkształcenia na zimno przez walcowanie i starzenia.

Utwardzanie wydzieleniowe stopu Al-Mg-Mn obejmowało następujące operacje i zabiegi:

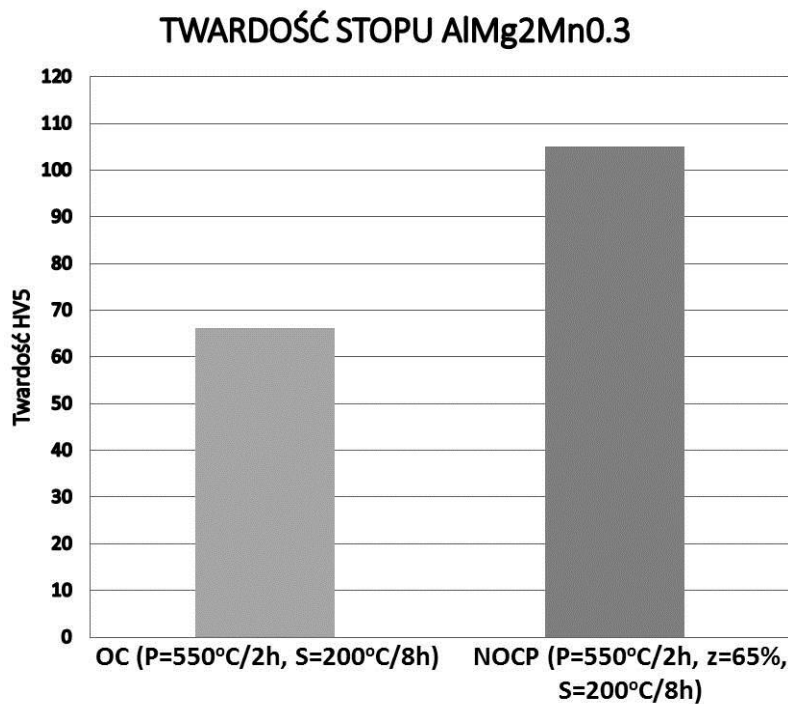
- nagrzewanie do temperatury 550°C
- wygrzewanie w temperaturze 550°C w czasie 8 godzin
- przesycanie w wodzie z temperatury 550°C
- nagrzewanie do temperatury starzenia 200°C
- wygrzewanie w temperaturze starzenia przez 8 godzin
- chłodzenie w powietrzu.

Niskotemperaturowa obróbka cieplno - plastyczna obejmowała następujące operacje i zabiegi:

- nagrzewanie do temperatury 550°C
- wygrzewanie w temperaturze 550°C w czasie 8 godzin
- przesycanie w wodzie z temperatury 550°C
- odkształcenie na zimno przez walcowanie z gniotem wynoszącym 65%
- nagrzewanie do temperatury starzenia 200°C
- wygrzewanie w temperaturze starzenia przez 8 godzin
- chłodzenie w powietrzu.

Pomiary twardości przeprowadzono dla badanego stopu po obróbce utwardzania wydzieleniowego oraz niskotemperaturowej obróbki cieplno - plastycznej. Badania twardości zrealizowano metodą Vickersa na twardościomierzu HAUSER przy użyciu diamentowego węgelnika w kształcie ostrosłupa i kącie rozwarcia  $136^\circ$ . Pomiary przeprowadzono przy obciążeniu 50N, zgodnie z polską normą PN-EN ISO 6507 [16].

Wyniki pomiarów twardości pozwoliły określić wpływ parametrów utwardzania wydzieleniowego i niskotemperaturowej obróbki cieplno - plastycznej na twardość stopu. Wyniki badań przedstawiono na histogramie – rys. 7.



Rys. 7. Twardość badanego stopu po obróbce cieplnej i niskotemperaturowej obróbce cieplno-plastycznej (NOCP).

Twardość badanego stopu AlMg2Mn0.3 po konwencjonalnej obróbce utwardzania wydzieleniowego wynosi ok. 66 HV. Stop ten przesycony z temperatury  $550^\circ\text{C}$ , następnie odkształcony na zimno poprzez walcowanie z gniosem ok. 65% i starzony w temperaturze  $200^\circ\text{C}$  przez 8 godzin osiąga twardość wynoszącą ok. 115 HV czyli prawie dwukrotnie większą.

## 5. PODSUMOWANIE

Stopy aluminium stanowią doskonałą alternatywę dla innych materiałów, od których wymagana jest dobra spawalność, podatność do głębokiego tłoczenia oraz bardzo dobra odporność korozyjna, w szczególności w środowisku jonów chlorkowych. Stopy Al-Mg-Mn posiadając wymienione cechy również zachowują optymalne własności mechaniczne. Przeprowadzone badania twardości pozwalają stwierdzić, że modyfikacja konwencjonalnej obróbki cieplnej i dobór odpowiednich parametrów obróbki cieplno-plastycznej w istotny sposób zwiększają własności mechaniczne tych stopów.

## 6. LITERATURA

- [1]. Mieczysław Tokarski, Metaloznawstwo metali i stopów nieżelaznych w zarysie, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1986.
- [2]. Leszek A. Dobrzański, Metalowe materiały inżynierskie, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2004.

- [3]. Mariola Saternus, Aluminium pierwotne technologia, produkcja, perspektywy, Rudy i metale nieżelazne, nr 6 (R51), 2006, s. 316-325.
- [4]. Jadwiga Raźniewska i inni, Album mikrostruktur odlewniczych stopów Al, Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa 1966.
- [5]. Strona internetowa [www.simrowcy.kgb.pl/strona/mater/wyklad8.doc](http://www.simrowcy.kgb.pl/strona/mater/wyklad8.doc)
- [6]. Leszek A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo : materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, Gliwice 2002.
- [7]. Polska Norma, PN-79/H-88026, Stopy do przeróbki plastycznej.
- [8]. Polska Norma, PN-EN 573-3, Aluminium i stopy aluminium. Skład chemiczny i rodzaje wyrobów przerobionych plastycznie. Część 3: Skład chemiczny i rodzaje wyrobów.
- [9]. Andrzej Łatkowski, Marian Branicki, Obróbka cieplno-mechaniczna stopów metali nieżelaznych, Akademia Górniczo Hutnicza, Kraków 1981.
- [10]. M. M. Sharma, M. F. Amateau, T. J. Eden, Aging response of Al-Zn-Mg-Cu spray formed alloys and their metal matrix composites, Material Science and Engineering, A 424, 2006, s.87-96.
- [11]. J.C. Werenskiold, A. Deschamps, Y. Bréchet, Characterization and modeling of precipitation kinetics in an Al-Zn-Mg alloy, Material Science and Engineering, A 293, 2000, s.267-274.
- [12]. R.N. Rao, S. Das, D.P. Mondal, G. Dixit, Effect of heat treatment on the sliding wear behavior of aluminum alloy (Al-Zn-Mg) hard particle composite, Tribology International, 43, 2010, s.330-339.
- [13]. Z. Liang, P. Qing-lin, H. Yun-bin, W. Chang-zen, L. Wen-jie, Effect of minor Sc and Zr addition on microstructure and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloys, Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 17, 2007, s.340-345.
- [14]. Z. Zhu, M.J. Starink, Solution strengthening and age hardening capability of Al-Mg-Mn alloys with small additions of Cu, Materials Science and Engineering, A 488, 2008, s.125-133.
- [15]. Szewieczek D., Obróbka cieplna materiałów metalowych, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1998.
- [16]. PN-EN ISO 6507, Metale- Pomiar twardości sposobem Vickersa.



## STRUKTURA I WŁASNOŚCI POROWATEGO MATERIAŁU BIOMORFICZNEGO

Autor/Autorzy: Łukasz Krzemiński, Tomasz Gaweł, Wiktor Matysiak, Dawid Cichocki

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Tomasz Tański prof. Pol.Śl.

Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie

Mechaniczny Technologiczny

Politechnika Śląska

e-mail: lukasz.krzeminski@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** materiały biomorficzne, karbonizacja, chitozan, piroliza, ceramizacja, alkohol tytanu, TTIP

### Streszczenie:

Materiały biomorficzne odwzorowują naturalną strukturę np. roślin. Wykazują strukturę, która może zapewnić unikalne własności w zastosowaniu fazy wzmacniającej materiałów kompozytowych. Do wytworzenia materiału biomorficznego wykorzystano kształtki drewniane z drewna sosnowego. Kształtki poddano pirolizie w temperaturze 800°C. Przeprowadzono badania, które potwierdziły zachowanie naturalnej struktury włóknistej drewna o otwartym systemie porów. Następnie próbki poddano cyklicznemu procesowi infiltracji i suszenia celem zapewnienia wzrostu masy i osadzeniu powłok prekursora wewnątrz porowatej struktury. Infiltracji dokonano roztworem chitosanu oraz prekursorem tytanu. Po zakończeniu cykli infiltrowane karbonizaty poddano badaniom przyrostu masy. Próbki infiltrowane prekursorem tytanu poddano ceramizacji i wykonano badania rentgenowskie. Zidentyfikowano fazy ceramiczne oraz wyciągnięto wnioski.

## THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF BIOMORPHOUS POROUS CARBON MATERIALS

**keywords:** biomorphous materials, biomorphic, chitosan, pyrolysis, ceramization, titanium isopropoxide, TTIP

## 1. Wstęp

Rozwój technologii wytwarzania materiałów inżynierskich przyczynił się do poszukiwania nowych rozwiązań materiałowych w tym materiałów kompozytowych. Materiały kompozytowe stanowią silnie rozwijającą się grupę wśród materiałów inżynierskich. Połączenie co najmniej dwóch lub więcej tworzyw, z których jeden jest osnową a drugi wzmocnieniem umożliwia uzyskanie nowych, lepszych własności. Poszukiwania nowego rodzaju połączeń faz oraz struktury materiału, sprawdza do wykorzystania naturalnych materiałów oraz ich własności. Zastosowanie surowych materiałów roślinnych pozwoliło na wytworzenie matryc bimorficznych. Dzięki ich własnościom: wysoką porowatością, niską gęstością oraz wytrzymałością względną, można uzyskać materiał kompozytowy o pożądanych własnościach [1,2,3].

Spośród materiałów wykorzystywanych w inżynierii materiałowej, jednym z najbardziej dostępnych oraz opłacalnych ekonomicznie jest materiał roślinny drzew, charakteryzujący się wysoką porowatością, sztywnością oraz wysoką względną wytrzymałością. Naturalnie wzrastające rośliny, głównie drzewa, posiadają unikatową i interesującą z punktu widzenia zastosowań strukturę porowatą z szerokim zakresem wielkości i postaci występowania porów. Struktura porów otwartych drewna umożliwia przewodzenie kapilarne cieczy podczas wzrostu drzewa, co zostanie odwzorowane i wykorzystane podczas wytworzenia materiałów biomorficznych w procesie infiltracji oraz zapewni unikatowe własności mechaniczne materiału kompozytowego. Dzięki ich własnościom: wysoką porowatością, homogenicznym rozkładem porów, niską gęstością oraz wytrzymałością względną, można uzyskać materiał kompozytowy o pożądanych własnościach [2,6,8,9].

Proces otrzymywania matryc bimorficznych opiera się o wykorzystanie metody zol-żel. Technologia ta umożliwia otrzymywanie warstw ceramicznych oraz włókien z ciekłych roztworów podlegającymi procesom chemicznym [12]. Metoda ta wykazuje wiele zalet względem tradycyjnych metod wytwarzania materiałów ceramicznych. Należy do nich między innymi możliwość wytworzenia amorficznych jak i krystalicznych faz tlenków metali, niższą temperaturę reakcji oraz krótszy czas przebiegu procesu powodowany przez bliższy kontakt substratów [13,14].

## 2. Materiały oraz metodologia badań

W celu wytworzenia matrycy bimorficznej konieczne jest pozyskanie materiału biologicznego np. pochodzenia drzewnego. Istotny jest przy tym gatunek drewna oraz obszar przekroju drzewa, z którego materiał biologiczny zostanie pobrany. Spośród dostępnych możliwości wyboru gatunku możemy uzyskać materiał z :

- drzew iglastych – o stosunkowo niewielkiej twardości i prostej budowie naczyniowej
- drzew liściastych – twardych lub miękkich o bardziej złożonej budowie naczyniowej

Przekrój poprzeczny drewna stanowi układ pierścieniowych kręgów – słoje będących rocznymi przyrostami drzewa. Spośród kolejnych warstw należy wyróżnić [1,21,22] :

- rdzeń – stanowiący środek pnia,
- twardziel – martwa tkanka drewna stanowiąca wzmocnienie drzewa, wypełniona substancjami żywicznymi,
- biel – warstwa drewna uczestnicząca w przewodzeniu wody oraz składników mineralnych, o dużej porowatości, cienkościennych komórkach oraz dużym świetle komórkowym,
- miazga - warstwa rozrodcza komórek, tworząca nowe komórki przyrostu rocznego,
- warstwa korowiny – warstwa osłaniająca wewnętrzne warstwy, zapobiega utracie wody.

Materiałem wykazującym największą porowatość oraz prostą budowę jest drewno iglaste, w którym strefa drewna wczesnego jest większa niż u drzew liściastych i rośnie wraz z szerokością słoju. Stąd drewno iglaste jest lżejsze oraz mniej wytrzymałe od drewna liściastego. Ponadto wykazuje bardziej jednorodny układu porów o średnicy zmieniającej się w zakresie przejść pomiędzy drewnem wczesnym i późnym. Podstawowymi składnikami materiału biologicznego- drewnianego, poddanego badaniom jest celuloza, hemiceluloza oraz lignina [4,5,10,11]. Drewno jest materiałem łączącym komórki biologiczne o szczególnych funkcjach fizjologicznych. Komórki drewna mają kształt podłużny, ułożone wydłuż osi pionowej drewna. Całość tworzy strukturę porowatą, umożliwiając przewodzenie kapilarne. Kapilarami są światła komórek – przestrzenie środkowej części komórek. Drewno wczesne charakteryzuje się większym światłem porów w obszarze drewna wczesnego o grubości ścianek 3-4 $\mu$ m. Drewno późne wykazuje grubościenność przewodów kapilarnych oraz ich mniejszą średnicę [10,11,15].



Spośród warstw drewna, najistotniejszą jest warstwa bielasta, której komórki nie zostały jeszcze wypełnione substancjami żywicznymi. Warstwa ta pełni funkcje życiowe przewodząc wodę wraz z substancjami mineralnymi. Z tej warstwy zostanie pobrany materiał w postaci krążków o zdanej średnicy oraz grubości. Wymiary geometryczne pobranego materiału zostały określone na podstawie przewidywanych zmian wymiarowych oraz wymagań w dalszych badaniach własności mechanicznych. Istotne jest pobranie prekursora z przekroju drewna o możliwie równoległym układzie widocznych słoii. Taką strukturę zapewni przekrój pnia o znacznej średnicy (drzewa starszego). Układ pierścieniowy komórek sprawia, że drewno najbardziej ulega skurczu podczas suszenia w kierunku stycznym, mniej w promieniowych oraz wzdłużnym. Różnica wielkości skurczu powoduje odkształcenie drewna i możliwe pęknięcia. Prawidłowy dobór kierunku anatomicznego pozwoli uniknąć pęknięć materiału próbki w dalszych etapach obróbki cieplnej dzięki równomiernie rozłożonym naprężeniom [16].

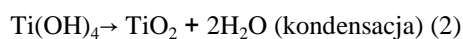
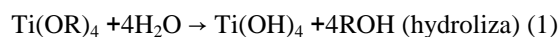
Preformy drewniane poddano suszeniu w temperaturze 100°C w czasie 3h. Dokonano pomiaru średnicy oraz grubości każdej z preformy oraz określono masę. Każdą próbkę oznaczono grafitem celem ich identyfikacji po procesach obróbki cieplnej. Średnie wartości wymiarów geometrycznych po suszeniu wynoszą 26,5 mm średnicy, 10mm grubości i 0,51g masy.

Próbki poddano procesowi pirolizy w piecu komorowym. Proces przeprowadzono w temperaturze końcowej 800°C bez dostępu tlenu w atmosferze. Szybkość nagrzewania ustalono na poziomie 2°C/min celem zapobiegnięcia możliwych uszkodzeń struktury podczas odparowania wody związanej w strukturze drewna. Do pieca podłączono odciąg, umożliwiający usunięcie lotnych produktów degradacji termicznej. Wychładzanie preform nastąpiło wolno wraz z piecem do temperatury poniżej 100°C. Po wyjęciu karbonizaty zmierzono, określono ich masę oraz średnie procentowe zmiany wymiarowe oraz masowe.

Część uzyskanych karbonizatów poddano infiltracji 1% roztworem chitozanu w 2% kwasie octowym a następnie suszeniu w temperaturze 80°C w czasie 2h. Cykl infiltracji i suszenia powtórzono 5 krotnie celem zwiększenia udziału masowego chitozanu wewnątrz karbonizatu. Celem infiltracji chitozaniem było potwierdzenie wzrostu masy w wyniku osadzania kolejnych powłok na wewnętrznych ściankach karbonizatu oraz stwierdzenie porowatości otwartej zdolnej do infiltracji w obniżonym ciśnieniu 0,12 bara.

Pozostałe karbonizaty podane zostały infiltracji przygotowanymi roztworami prekursora tytanowego. W celu wytworzenia zolu prekursora tytanu przygotowano roztwór zolu. Do bezwodnego etanolu dodano stężony kwas octowy oraz niewielką ilość wody w odpowiednich proporcjach energicznie mieszając oraz podgrzewając do temperatury 40°C. Roztwór mieszano przez 10 min po czym do mieszaniny dodawano bardzo powoli alkohol tytanu TTIP (titanium isopropoxide, Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>). W celu uniknięcia wytrącania się cząstek prekursora alkohol dodawany był kropla po kropli. Całość mieszano energicznie podczas wkraplania oraz 30 min po dodaniu.

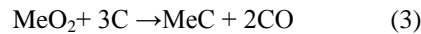
Przygotowany zol wykorzystany został do infiltracji karbonizatów, które następnie poddane zostały suszeniu w temperaturze 120°C. W czasie wygrzewania alkoholany tytanu w obecności wody uległy hydrolizie (1) oraz jednocześnie przebiegającej kondensacji (polimeryzacji) (2) w postać trójwymiarowej sieci [18].



W wyniku zawartości wody w roztworze alkoholany tytanu uległ hydrolizie. Wielkość cząstek uzyskanych po procesie zol-żel zależy od odczynu pH wcześniej przygotowanego zolu oraz od warunków przeprowadzania proces [18]. Niski odczyn pH, uzyskany przez dodanie kwasu do mieszaniny stabilizuje zol, nie doprowadzając do przedwczesnej kondensacji i przemianie zolu w żel. Proces ten następuje dopiero podczas wygrzewania i odparowania rozpuszczalnika (etanolu). Cykl infiltracji został powtórzony 6 krotnie. Po każdej infiltracji próbki suszono w temperaturze 120°C oraz badano ich przyrost masy.

Po infiltracji próbki zostały poddane wyżarzaniu ceramiczującemu w temperaturze 1500°C w atmosferze argonu. W wyniku reakcji powstały fazy ceramiczne tlenku tytanu oraz tlenku węgla. Temperatura wymagana dla powstania fazy TiO<sub>2</sub> wynosi 510°C [19]. W procesie ceramiczacji następuje reakcja karbotermicznej redukcji tlenku tytanu zgodnie z równaniem (3) zachodząca w temperaturze 1050°C. Uzyskanie jednak czystej fazy TiC

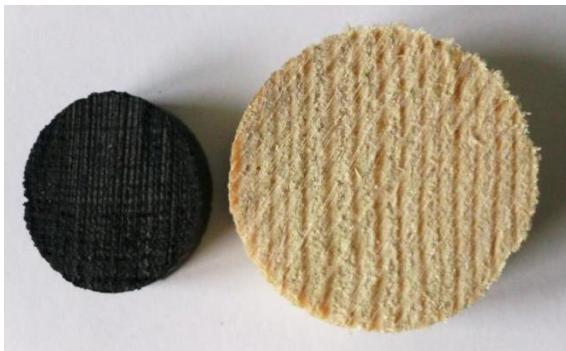
wymaga jednak wygrzewania w temperaturze wyższej. Wyższa temperatura wymagana jest dla uniknięcia powstawania faz MeOxCy [19].



Infiltracji dokonano w aparacie do impregnacji próżniowej Struers CitoVac pod ciśnieniem 0,12 bar. Infiltrowane oraz nieinfiltrowane karbonizaty poddane analizie mikroskopii świetlnej Axio Observer oraz elektronowej skaningowej Supra 35 firmy Carl Zeiss. Analizę rentgenowską karbonizatów oraz kształtek ceramicznych przeprowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim X'Pert Pro firmy PANalytical.

### 3. Wyniki badań

W wyniku pirolizy otrzymano karbonizaty (rys. 1). Stwierdzono zmiany wymiarów geometrycznych oraz redukcję masy praform (tab. 1).



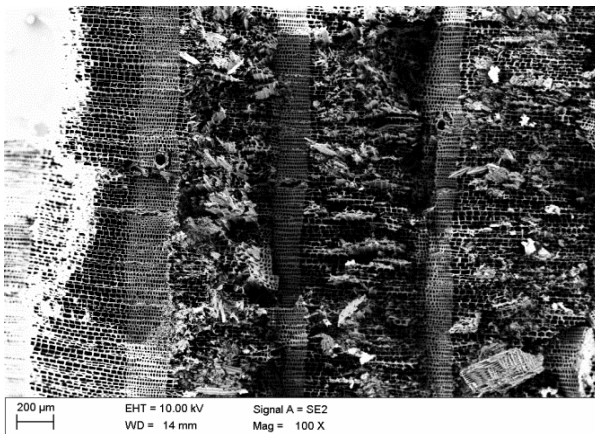
Rys. 1. Obraz zmian wymiarowych kształtki drewnianej do postaci karbonizatu



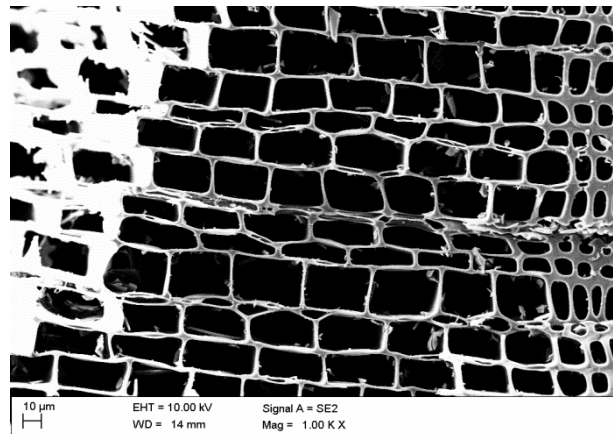
Rys. 2. Uzyskane karbonizaty

W wyniku analizy mikroskopii elektronowej stwierdzono zachowanie porowatej struktury karbonizatu wykazującej układ przewodów kapilarnych o średnicy 20-25µm zdolnych do przewodzenia infiltrującej cieczy. Porowata struktura stanowi układ równoległych przewodów kapilarnych ułożonych wzdłuż osi pnia. Na obrazach mikroskopowych w powiększeniu 100-krotnym widać podział obszaru karbonizatu na strukturę pochodną od drewna wczesnego i późnego (rys. 3). Grubość ścianek porów jest mniejsza dla drewna wczesnego.

Po procesie karbonizacji określono zmiany wymiarowe oraz masowe. Stwierdzono, że w wyniku pirolizy objętość próbek zmniejszyła się w przybliżeniu dwukrotnie, natomiast masa uległa redukcji średnio o 77% (tab. 1).

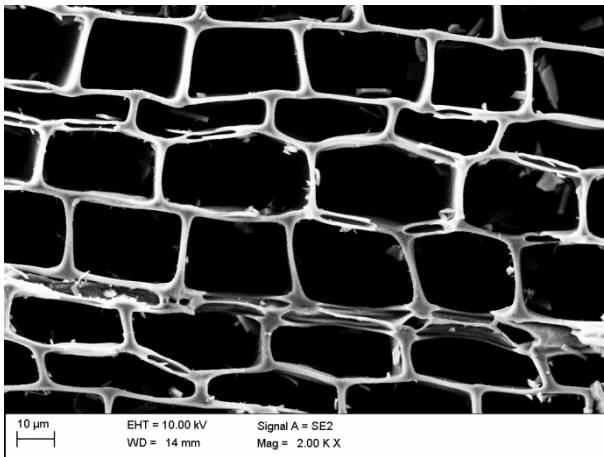


Rys. 3. Struktura warstwowa karbonizatu z warstw drewna wczesnego i późnego, SEM, pow 100x

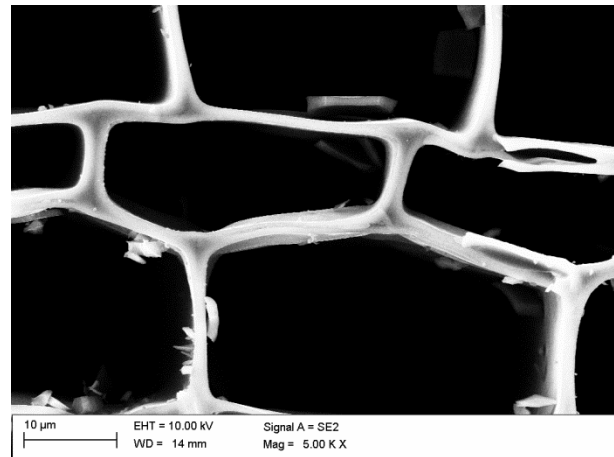


Rys. 4. Struktura porowata karbonizatu z warstw drewna wczesnego, SEM, pow. 1000x

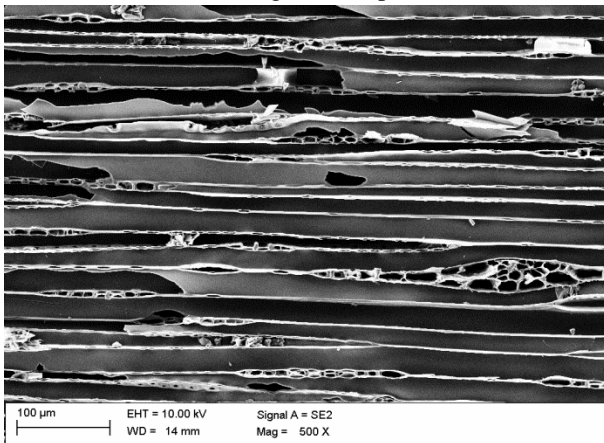




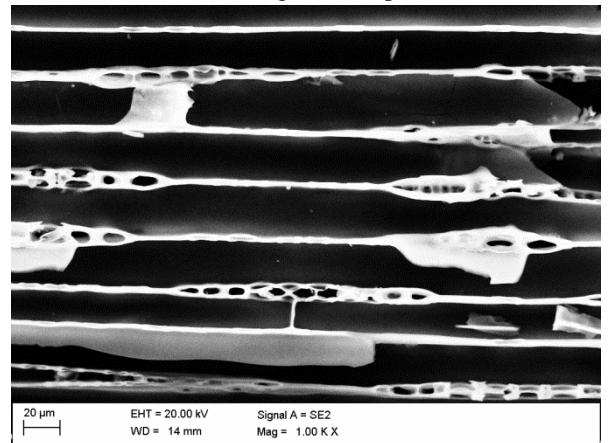
Rys. 5. Struktura warstwowa karbonizatu z warstw drewna wczesnego, SEM, pow. 2000x



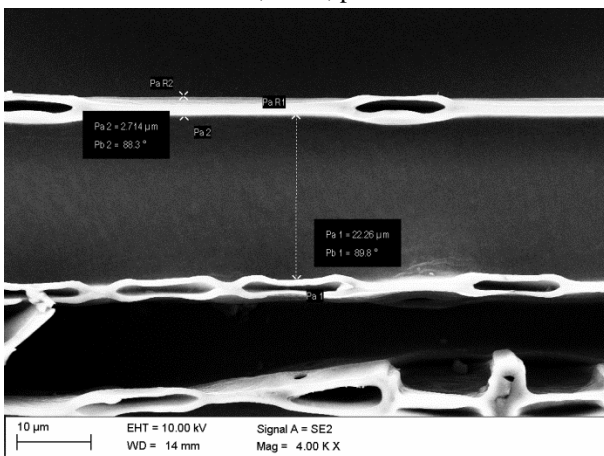
Rys. 6. Struktura warstwowa karbonizatu z warstw drewna wczesnego, SEM, pow. 5000x



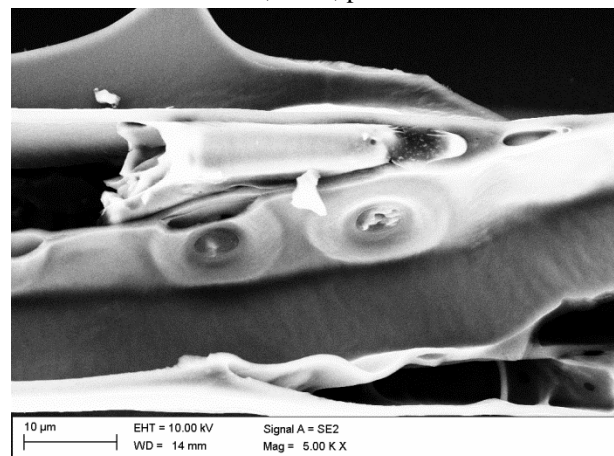
Rys. 7. Przekrój układu kanałów kapilarnych karbonizatu, SEM, pow. 2000x



Rys. 8. Przekrój układu kanałów kapilarnych karbonizatu, SEM, pow. 2000x

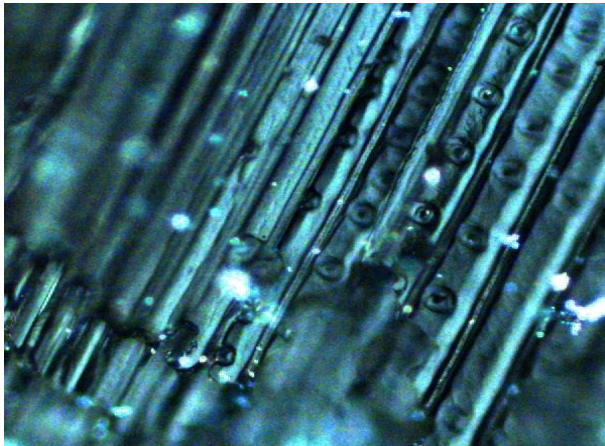


Rys. 9. Struktura warstwowa karbonizatu z warstw drewna wczesnego, SEM, pow. 4000x

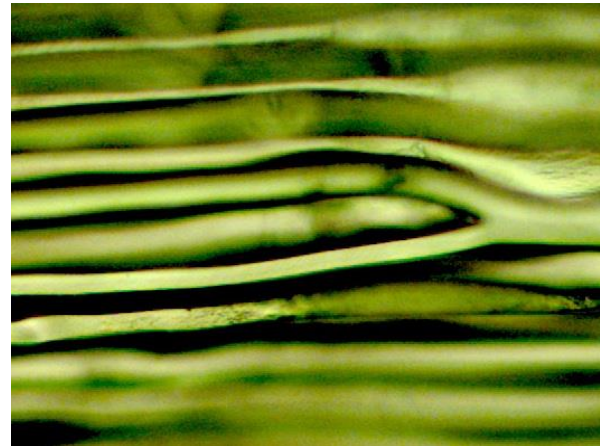


Rys. 10. Osadzenie pozostałości chitosanu, SEM, pow. 5000x

Po infiltracji chitozaniem na podstawie zdjęć uzyskanych w skaningowym mikroskopie elektronowym (rys. 3-10) stwierdzono pozostałość roztworu infiltrującego, szczególnie w zamkniętych porowatościach (rys. 10). Potwierdzeniem pozostałości infiltrującej cieczy w porowatej strukturze karbonizatu jest wzrost masy po infiltracji. Masa próbki wzrosła z 0,48g do 0,58g.



Rys. 11. Układ przewodów kapilarnych karbonizatu wraz z widocznymi jamkami lejkwatymi, mikroskop optyczny, pow. 500x

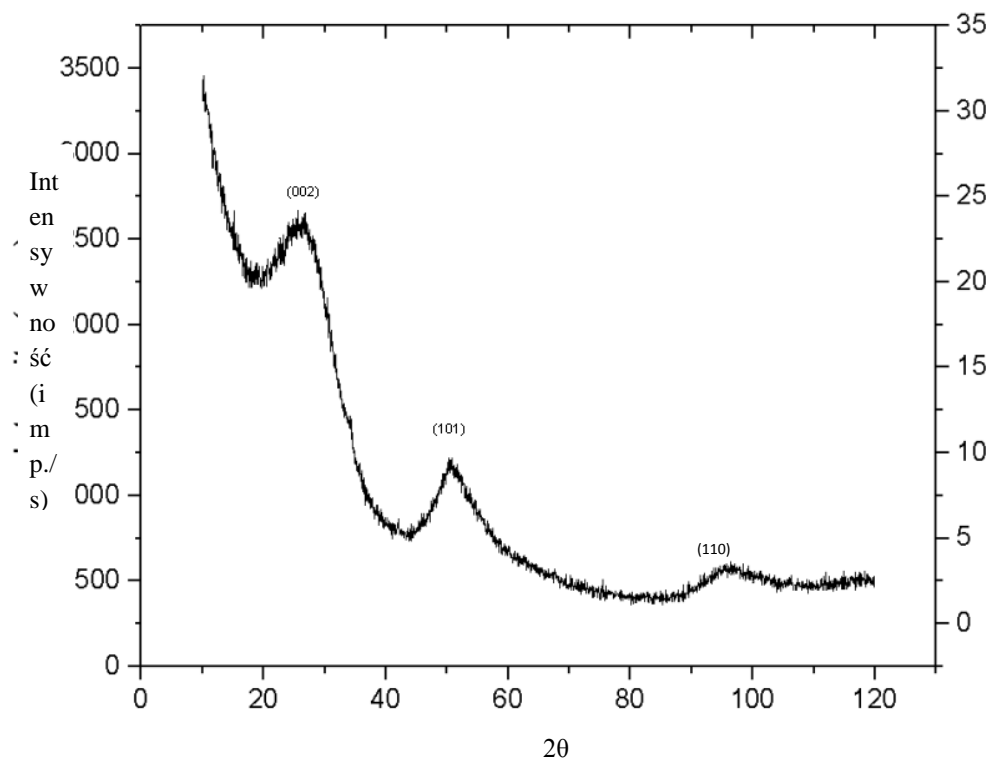


Rys. 12. Układ przewodów kapilarnych karbonizatu, mikroskop optyczny, pow. 500x

Tabela 8. Wyniki redukcji masy oraz wymiarów po karbonizacji

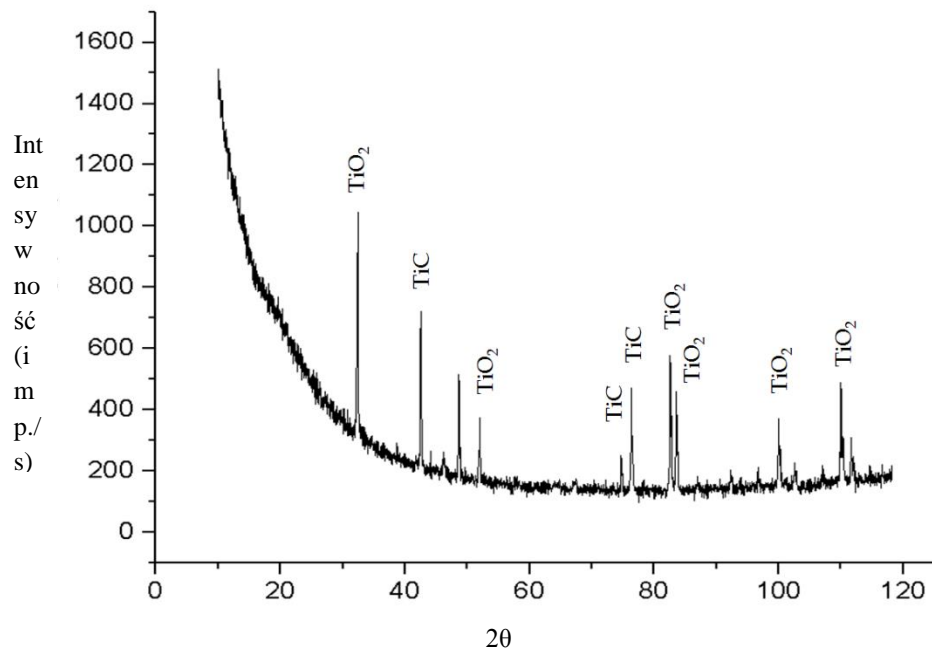
Próbka	Średnica [mm]	Grubość [mm]	Masa [g]
Drewno	26,5	10	0,51
Karbonizat	17,3	7,5	0,23

W celu określenia składu fazowego karbonizatu po infiltracji wykonano badania rentgenowskie.



Rys. 13. Wynik analizy rentgenowskiej karbonizatu, temperatura pirolizy 800°C

Na rentgenografie widoczne są piki o znacznej szerokości dla płaszczyzn (002), (100) oraz (110), szczególnie intensywne dla kąta 23° i 51°.



Rys. 14. Wynik nanlizey rentgenowskiej kształtki ceramicznej po ceramizacji w 1500°C

#### 4. Omówienie wyników badań

Drewniane preformy karbonizowane w procesie pirolizy uległy przemianom - dekompozycji składników organicznych wskutek termicznego rozkładu, czego skutkiem jest wzrost udziału zawartości węgla. Procesowi towarzyszy uporządkowanie struktury węglowej. Wolne nagrzewanie do temperatury 800°C miało na celu zapobiegnięcie nadmiernemu uszkodzeniu pierwotnej struktury drewna w wskutek gwałtownego odparowania wody zawartej w włóknistej mikrostrukturze. Celem następnego wygrzewania jest częściowe uporządkowanie struktury do postaci węgla turbostratycznego o strukturze grafitopodobnej z zachowaniem porowatej struktury. Kompletny rozkład składników organicznych następuje w temperaturze bliskiej 600°C z zakresu którego najbardziej intensywna przemiana następuje w zakresie temperatur 250-400°C [17].

Wysuszone karbonizaty zostały poddane infiltracji w wielokrotnym cyklu infiltracji i suszenia. Po pierwszej infiltracji wzrost wagi był największy, prawdopodobnie przez wypełnianie wszystkich porowatości. Kolejne przebiegi infiltracji miały na celu zwiększenie masy osadzanego na ściankach wewnętrznych porów powłoki chitozanu. Dalsze cykle infiltracji nie zwiększają masy próbek.

Na skutek ceramizacji karbonizatów infiltrowanych prekursorami tytanu powstały fazy ceramiczne, głównie tlenku tytanu oraz w mniejszym stopniu węglika tytanu. Na podstawie badań rentgenowskich stwierdzono nadmiar fazy  $\text{TiO}_2$  względem  $\text{TiC}$  pomimo wysokiej temperatury wygrzewania. Przyczyną może być utworzenie się zbyt grubej i niejednorodnej powłoki związków tytanu po cyklach infiltracji i suszenia, uniemożliwiającej przebieg reakcji karbotermicznej redukcji tlenków tytanu zgodnie z równaniem (3).

#### 5. Wnioski

Dobór materiału drewnianego determinuje przebieg procesów wytwarzania materiału biomorficznego. Struktura drewna, głównie anatomiczny układ włókien, stanowiącymi równoległy układ przewodów kapilarnych decyduje o przebiegu infiltracji. Dobór drewna został oparty o kryteria budowy, głównie porowatości i jednorodności rozkładu porów. Takie wymagania zostały spełnione przez drewno iglaste sosny. Drewniane preformy wycięte zostały w kształt dysków z obszaru drewna bielastego o blisko równoległym układzie warstw drewna wczesnego i późnego.

Po procesie pirolizy drewnianych kształtek struktura porowata została zachowana. Szybkość nagrzewania 2°C/min do docelowej temperatury 800°C pozwoliło na całkowite przereagowanie składników organicznych w



fazę węglową. Na uzyskanym dyfraktogramie zaznaczono piki charakterystyczne dla struktur węglowych. Obecność pików o dużej szerokości świadczy o występowaniu niewielkiego stopnia krystalizacji tj. powstaniu struktur grafitopodobnych o strukturze nieuporządkowanej. Zachowanie porowatej struktury o otwartych porach pozwala na dalsze przeprowadzenie infiltracji oraz umożliwia wytwarzanie materiału biomorficznego.

Badania analizy rentgenowskiej wykazały występowanie faz ceramicznych w kształtce. Zmiana składu chemicznego zolu wykorzystanego do infiltracji, pozwoli prawdopodobnie na zmianę własności i charakteru powłok osadzanych wewnątrz porowatej struktury. Może się to przyczynić w procesie ceramizacji do efektywniejszej reakcji redukcji karbotermicznej - przemiany fazy  $\text{TiO}_2$  w fazę  $\text{TiC}$  i zwiększenie udziału fazy węglkowej.

### Bibliografia

- [1]. P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl, Biomorph cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: I. Processing and Microstructure, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 1998, 1961-1973
- [2]. P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl, Biomorph cellular silicon carbide ceramics from wood; II Mechanical Properties, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 1998, 1975-1983
- [3]. H. Sieber, Biomimetic synthesis of ceramics and ceramic composites, *Material Science and Engineering*, A412, 2005, 43-47
- [4]. X. Li, T. Fan, Z. Liu, J. Ding, Q. Guo, D. Zhang, Synthesis and hierarchical pore structure of biomorph manganese oxide derived from woods, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 2006, 3657-3664
- [5]. C. E. Byrne, D. C. Nagle, Carbonized wood monoliths – characterization, *Carbon*, 35, 1997, 267-273
- [6]. P. Greil, Biomorphous ceramics from lignocellulosic, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 2001, 105-118
- [7]. M. Singh, J. Martinez\_Fernandez, A. R. de Arellano-Lopez, Environmentally conscious ceramics (ecaceramics) from natural wood precursors, *Curr. Opin. Solid St. M.*, 7, 2003, 247-254
- [8]. L.J. Gibson Wood: A natural fibre reinforced composite, *Metals Mater*, 8 (1992), pp. 333-335
- [9]. C.R. Rambo, J. Cao, H. Sieber, Preparation and properties of highly porous, biomorph YSZ ceramics, *Mater. Chem. Phys.*, 87, 2004, 345-352
- [10]. C.E. Byrne, D.C. Nagle, Carbonization of wood for advanced materials applications, *Carbon*, 35(2), 1997, 259-266
- [11]. P. Greil, Biomorphous ceramics from lignocellulosic, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 2001, 105-118
- [12]. D. Sangeeta: Inorganic materials chemistry desk reference, CRC Press, New York (1997) p. 2-15
- [13]. Y. Kurokawa, H. Ota, T. Sato Preparation of carbide fibres by thermal decomposition of cellulose-metal (Ti, Zr) alkoxide gel fibres, *J Mat SciLett*, 13 (1994), pp. 516-518
- [14]. R. Subramanian, J.H. Schneibel FeAl-TiCcermets-melt infiltration processing and mechanical properties, *Mat SciEng A*, 239-240 (1-2) (1997), pp. 633-639
- [15]. P. Kozakiewicz, S. Krzosek, Inżynieria materiałów drewnianych, Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2012.
- [16]. L. Glijer, Suszenie i parowanie drewna, Wydawnictwo WJ, Warszawa 2007
- [17]. M. Krzesińska, J. Majewska, Biomorficzne materiały węglowe i węglowo polimerowe, WN Śląsk, Katowice 2011.
- [18]. S. Mahshid, M. Askari, M. Sasani Ghamsari, Synthesis of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution, *Journal of Materials Processing Technology* 189 (2007) 296-300
- [19]. C.R. Rambo, J. Cao, O. Rusina, H. Sieber, Manufacturing of biomorph (Si, Ti, Zr)-carbide ceramics by sol-gel processing, *Carbon* 43, 2005



## OPRACOWANIE EKSPERYMENTALNEGO INFILTRANTA DENTYSTYCZNEGO

Autor: mgr inż. Magdalena Kurek

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Mirosław Gibas prof. Politechniki Śląskiej

Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii

Wydział Chemiczny

Politechnika Śląska w Gliwicach

e-mail: Magdalena.Beata.Kurek@polsl.pl

**Słowa kluczowe:** infiltrant dentystyczny, metakrylany, polimeryzacja wolnorodnikowa, spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego protonu, mikroskopia optyczna, elektronowa mikroskopia skaningowa

### Streszczenie

Próchnica zębów jest jedną z chorób, która gnębiła ludzi już w Starożytności. Ze względu na fakt, iż powodowała ona trudne do zniesienia bóle zębów oraz ich utratę, zaczęto zastanawiać się nad jej etiologią. Na początku panowało przekonanie, że przyczyną powstawania próchnicy były robaki, dla których tkanki zęba stanowiły pożywienie. Z kolei według Hipokratesa przyczyną próchnicy były zepsute soki krążące w organizmie ludzkim (twierdził on, że soki krążące w ustroju są odpowiedzialne za prawidłowe funkcjonowanie całego organizmu, za jego homeostazę). Przez wieki wysnuwano różne teorie dotyczące przyczyn powstawania próchnicy zębów, jednakże przełomowych dla stomatologii odkryć dokonał w 1889 roku Miller, tym samym ogłaszając teorię etiologii próchnicy, która jest stosowana obecnie.

Metodami, które pozwalają na walkę z próchnicą, są: profilaktyka fluorkowa, stomatologia mikroinwazyjna (nieinwazyjna) oraz stomatologia inwazyjna. Stomatologia mikroinwazyjna jest przeciwieństwem stomatologii inwazyjnej i ma ona na celu zachowanie zarówno zdrowych, jak i chorych (objętych próchnicą) tkanek zęba, zatrzymanie postępu choroby, a następnie przywrócenie prawidłowej struktury i funkcji zębów. Umożliwia stomatologowi uniknięcie konieczności stosowania borowania, nieprzyjemnego dla pacjentów, szczególnie tych najmłodszych. W obrębie stomatologii mikroinwazyjnej wyróżnia się: abrazję powietrzną, atraumatyczne leczenie zachowawcze, lasery, ozonoterapię, metody chemiczno – mechaniczne oraz zjawisko infiltracji żywicy, któremu poświęcony jest niniejszy artykuł.

## ELABORATION OF EXPERIMENTAL DENTAL INFILTRANT

**Keywords:** dental infiltrant, methacrylates, free – radical polymerization, nuclear magnetic resonance (NMR), optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM)

## 1. Wstęp

Próchnica zębów (łac. *caries dentium*, ang. *caries lesion*) jest wieloprzyczynową, przewlekłą chorobą infekcyjną, która związana jest z twardymi tkankami zęba [1].

Do podstawowych czynników, które warunkują pojawienie się próchnicy, należą: bakterie kariogenne (próchnicotwórcze), węglowodany stanowiące substrat dla bakterii próchnicotwórczych w procesie fermentacji, czas działania kwasów organicznych na szkliwo oraz czynniki gospodarza [1].

Infiltracja żywicą, jako metoda stomatologii mikroinwazyjnej, definiowana jest w medycynie jako zjawisko polegające na przenikaniu cieczy, czyli niespolimeryzowanej żywicy, do porów lub zagłębień ciała stałego – kanalików szkliwa powstałych w wyniku procesu jego demineralizacji. Istotnym parametrem opisującym to zjawisko jest współczynnik penetracji PC (ang. *penetration coefficient*) (równanie 1) i jest on częścią równania Washburna (równanie 2) dotyczącego przenikanie cieczy w głąb porowatego ciała stałego [2].

$$PC = \frac{\gamma \cos \theta}{2\eta} \quad (1)$$

$$d^2 = \left( \frac{\gamma \cos \theta}{2\eta} \right) r t \quad (2)$$

**d** [m] – głębokość penetracji żywicy

$\gamma$  [J/m<sup>2</sup>] – napięcie powierzchniowe żywicy

$\eta$  [Pa \* s] – lepkość dynamiczna

$\theta$  [°] – kąt zwilżania

**PC** [m/s] – współczynnik penetracji

**r** [m] – promień porów szkliwa

**t** [s] - czas penetracji w głąb szkliwa

Wysoka wartość PC jest warunkowana przez wysokie napięcie powierzchniowe, małą lepkość oraz niski kąt zwilżania, zatem im większa jego wartość, tym szybsze wnikanie cieczy w pory ciała stałego, czyli w tym przypadku niespolimeryzowanej żywicy w głąb odwapnionej tkanki szkliwnej, co jest zjawiskiem pożądanym. Infiltracja żywicą, jako metoda leczenia, może być stosowana tylko w przypadku tzw. białych plam próchnicowych (łac. *macula alba*, ang. *white spot lesions*) widocznych jako kredowobiała plama na powierzchni zęba, będąca wynikiem obniżenia zawartości składników mineralnych w podpowierzchniowej warstwie szkliwa [2,3].

Infiltrant dentystyczny jest substancją na bazie żywic polimerowych, metakrylanowych i akrylanowych, posiadającą zdolność do wnikania w głąb zdemineralizowanej tkanki szkliwnej. Stanowi materiał światłoutwardzalny, który po spolimeryzowaniu tworzy przestrzenną sieć polimerową w odwapnionych kanalikach szkliwa. Dzięki temu blokuje dostęp bakteriom kariogennym oraz produktom ich przemian metabolicznych, głównie kwasów organicznych, które tak jak już wcześniej wspomniano, niszczą strukturę szkliwa, wskutek czego następuje zahamowanie rozwoju próchnicy [4].

Właściwości, jakimi powinien charakteryzować się infiltrant dentystyczny, to [4]:

- zdolność polimeryzacji do stanu stałego,
- bakteriostatyczność (czyli hamowanie rozwoju bakterii próchnicotwórczych),
- odporność na działanie chemiczne i mechaniczne,
- odpowiedni wygląd estetyczny na powierzchni zęba.

Ponadto powinien być hydrofilny, wykazywać małą lepkość, niski kąt zwilżania oraz wysokie napięcie powierzchniowe – dzięki spełnieniu tych właściwości możliwa jest penetracja preparatu w głąb szkliwa zęba. Infiltrant dentystyczny nie powinien być natomiast toksyczny dla organizmu, a także nie powinien wchodzić w interakcje z przyjmowanymi: pokarmem i lekami [4].

Na rynku - jak dotąd - istnieje jedyny infiltrant dentystyczny o nazwie Icon wyprodukowany przez firmę DMG (Niemcy, Hamburg).

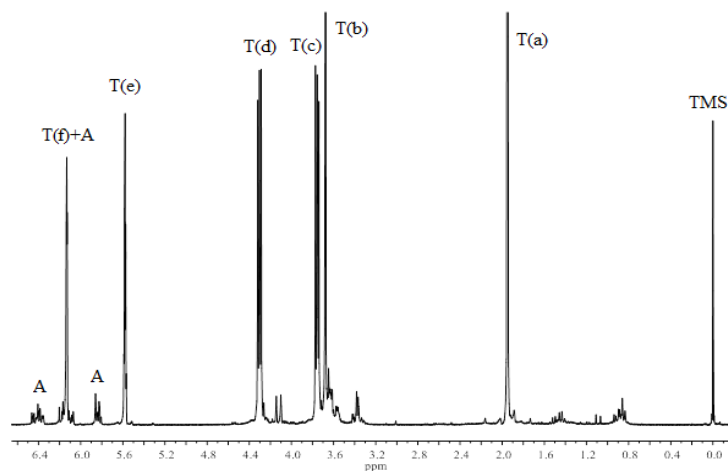
## 2. Stosowane materiały

### 2.1. Preparat handlowy Icon

Jak już wcześniej wspomniano, preparat handlowy Icon, wyprodukowany przez firmę DMG w Hamburgu (Niemcy), jest jak dotąd jedynym preparatem, którego można określić mianem infiltranta dentystycznego. W zestawie znajdują się trzy strzykawki:

- Icon Etch – kwas solny w żelu, pirogeniczny kwas krzemowy oraz substancje powierzchniowo czynne, które służą do wytrawiania powierzchni szkliwa,
- Icon Dry – 99% roztwór alkoholu etylowego, który służy do osuszania powierzchni szkliwa,
- Icon Infiltrant – właściwy infiltrant, czyli substancja na bazie żywic polimerowych (a także czynniki inicjujące polimeryzację wolnorodnikową oraz dodatki), która służy do infiltracji próchnicy.

Ze względu na fakt, iż producent nie podaje informacji, jakie żywice polimerowe wchodzi w skład Icon Infiltrant, w celu ustalenia jego składu wykorzystano metodę  $^1\text{H}$  NMR (ang. *Nuclear Magnetic Resonance*, spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego protonu), natomiast uzyskane widmo poddano analizie (rysunek 1).



Rysunek 1 Widmo  $^1\text{H}$  NMR preparatu handlowego Icon

Sygnały uzyskane na widmie  $^1\text{H}$  NMR preparatu Icon, którego obraz przedstawiono na rysunku 1, pochodzą od grup akrylowych i metakrylowych. Sygnały oznaczone literą A odpowiadają protonom grup akrylanowych, jednakże nie udało się dokładnie ustalić, jakie akrylany wchodzi w skład preparatu. Natomiast sygnały oznaczone literą T odpowiadają protonom grup metakrylanowych i na ich podstawie ustalono, że metakrylanem jest TEGDMA (dimetakrylan glikolu trietylenowego). Intensywność sygnałów pochodzących od grup metakrylanowych wskazuje na to, iż TEGDMA ma znacznie większy udział procentowy niż akrylan. Potwierdzają to również przeprowadzone obliczenia, które wykazały, że stosunek metakrylanów do akrylanów w Icon Infiltrant wynosi 79:21.

## 2.2. Preparat eksperymentalny

W ramach pracy magisterskiej, którą wykonywano w Katedrze Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii, podjęto próbę opracowania preparatu eksperymentalnego, który posiadałby właściwości infiltranta dentystycznego. Jego skład zaproponowano na podstawie przeglądu literaturowego oraz analizy widma wykonanego metodą  $^1\text{H}$  NMR preparatu Icon Infiltrant (tabela 1).

Tabela 1 Skład preparatu eksperymentalnego

Składnik	Ilość [g]	Zawartość procentowa [%]
TEGDMA	3,75	75
HEMA	1,25	25
PMMA <sub>n</sub> - MTZ	0,05	1
Trifluorek iterbu	0,02 (20 mg / 1 g)	2
DMAEMA	0,05	1
Kamforchinon (CQ)	0,025	0,5

### 2.2.1. TEGDMA i HEMA

Główny składnik preparatu eksperymentalnego stanowił TEGDMA, natomiast drugim, pod względem ilości składnikiem był HEMA (metakrylan 2-hydroksyetylu). Monomery te, po spolimeryzowaniu, tworzą przestrzenną sieć wewnątrz odwapnionych kanalikach szkliwa.

Badania porównujące wartości współczynnika penetracji (PC) dla eksperymentalnych żywic o różnym stosunku: BisGMA, TEGDMA, HEMA, UDMA i etanolu, przeprowadzone przez zespół *Paris i inni* wskazują, że zwiększony udział BisGMA oraz UDMA w żywicy, ze względu na ich dużą masę cząsteczkową, wpływa na zmniejszenie wartości PC [2]. Z kolei etanol dzięki swoim właściwościom hydrofilowym, wpływa na zwiększenie jego wartości, jednakże ze względu na negatywny wpływ na proces polimeryzacji, zdecydowano się zastąpić go metakrylanem 2-hydroksyetylu (HEMA), który również wpływa na zwiększenie głębokości penetracji ze względu na obecność grupy hydroksylowej w cząsteczce. Ponadto etanol po spolimeryzowaniu preparatu nie zostaje wbudowany w sieć polimerową, co powoduje, że po pewnym czasie odparowuje, w wyniku czego powstają wolne przestrzenie, w które mogą wnikać bakterie próchnicotwórcze lub produkty przemian metabolicznych, co z kolei skutkuje rozwojem próchnicy, a nie jej zahamowaniem.

### 2.2.2. PMMA-n – MTZ

PMMA-n – MTZ, czyli bezwodnik 2-(7-metylo-1,6-dioksa-2,5-dioksa-7-oktenylo)trimelitowy, w który został wbudowany metronidazol (pochodna imidazolu o właściwościach bakteriobójczych), został zsyntezowany w Katedrze Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii, na Wydziale Chemicznym, Politechniki Śląskiej w Gliwicach. PMMA<sub>n</sub> połączony wiązaniem estrowym z metronidazolem, po spolimeryzowaniu preparatu zostaje wbudowany w przestrzenną sieć polimerową utworzoną przez TEGDMA i HEMA. W wyniku hydrolizy pod wpływem śliny metronidazol zostaje uwolniony, dzięki czemu wnika do wnętrza komórek bakteryjnych i hamuje ich rozwój, przez co wykazuje działanie bakteriostatyczne.

### 2.2.3. Trifluorek iterbu

Związek ten został dodany do preparatu eksperymentalnego w celu określenia zdolności jego penetracji w głąb odwapnionych części szkliwa oraz porównania głębokości wnikania obu preparatów (handlowego Icon i eksperymentalnego). Iterb (Yb) zaliczany jest do pierwiastków ciężkich ( $M_{\text{Yb}}=173,04$  g/mol), dzięki czemu



łatwo go wykryć w mikroanalizie rentgenowskiej, która pozwala na ocenę głębokości penetracji preparatu eksperymentalnego. Z kolei fluor (F) jest pierwiastkiem o większej elektroujemności w porównaniu do jonów hydroksylowych OH<sup>-</sup>, w związku z czym silniej oddziałuje z wapniem znajdującym się w hydroksyapatycie budującym szkliwo, przez co wpływa na jego wzmocnienie i chroni przed rozwojem próchnicy wtórnej [1]. Ze względu na zbyt małą średnicę odwapnionych kanalików szkliwa w porównaniu do cząstek trifluorku iterbu podjęto próby jego rozdrobnienia metodą sonifikacji w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego, Politechniki Śląskiej w Katowicach.

#### 2.2.4. DMAEMA i kamforchinon

DMAEMA (metakrylan *N,N* – diaminometylowy) i kamforchinon to czynniki inicjujące proces polimeryzacji wolnorodnikowej, której ulega infiltrant dentystyczny (będący substancją na bazie żywic polimerowych), który jest materiałem światłoutwardzalnym. Kamforchinon, dzięki obecności grup karbonylowych, pochłania kwant promieniowania światła widzialnego z zakresu długości fali odpowiadającej barwie niebieskiej, w wyniku czego następuje ich wzbudzenie. Z tak wzbudzoną cząsteczką kamforchinonu reaguje trzeciorzędowa amina, czyli DMAEMA. Reakcja ta polega na przeniesieniu elektronu z DMAEMA na kamforchinon, po czym następuje oderwanie protonu. Powstające z aminy wolne rodniki reagują z monomerem i rozpoczynają proces polimeryzacji. Wskutek reakcji rodników z kolejnymi cząsteczkami monomeru następuje wydłużenie łańcucha, natomiast zakończenie procesu polimeryzacji ma miejsce w wyniku “spotkania się” dwóch rodników [5].

#### 2.3. Roztwór do demineralizacji szkliwa zębów

W celu wywołania tzw. białych plam próchnicowych w zębach, do których leczenia stosowany jest preparat handlowy Icon, sporządzono roztwór do demineralizacji szkliwa zębów o składzie przedstawionym w tabeli 2.

Tabela 2 Skład roztworu do demineralizacji szkliwa zębów

Składnik	Stężenie
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (dwuwodny chlorek wapnia)	3 mM
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (diwodorofosforan potasu)	3 mM
CH <sub>3</sub> COOH (kwas octowy)	50 mM
MHDP (metylenohydroksydifosfonian)	6 μM

#### 2.4. Zęby

Materiał do badań stanowiły stałe zęby ludzkie (przedtrzonowce i trzonowce) z całą koroną anatomiczną, ze wskazaniami do ekstrakcji: protetycznymi i ortodontycznymi. Aż do rozpoczęcia doświadczenia przechowywane były w roztworze chloraminy, która posiada właściwości bakteriobójcze. Przed rozpoczęciem badań chloraminę zlano, a zęby dokładnie wypłukano w wodzie destylowanej trzykrotnie, następnie pozostawiono w niej na 24 godziny. Po upływie doby zęby wyjęto, dokładnie osuszono i przeniesiono do roztworu do demineralizacji. Próbę kontrolną stanowiły zęby, które nie zostały poddane procesowi demineralizacji szkliwa zębów.

### 3. Metodyka badań

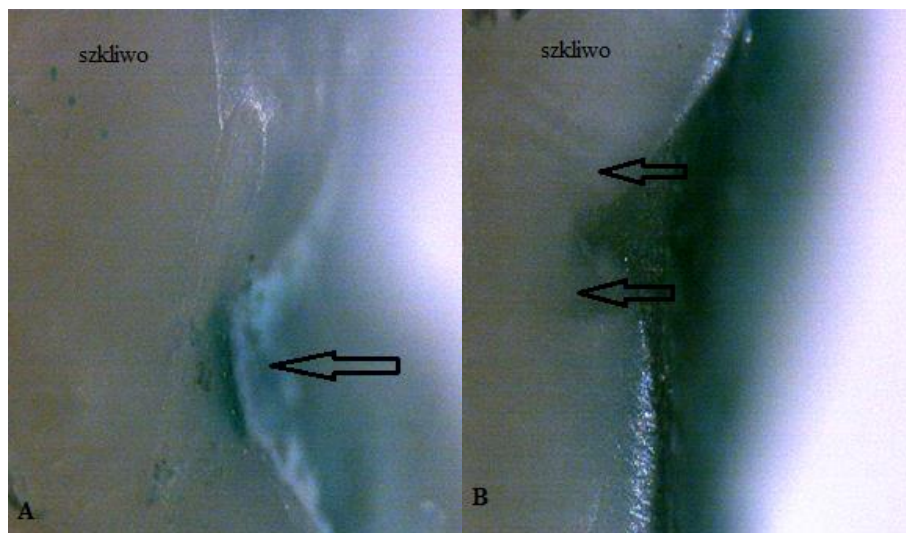
#### 3.1. Demineralizacja szkliwa zębów

W celu wywołania tzw. białych plam próchnicowych w zębach ludzkich przygotowano 1 litr roztworu do demineralizacji szkliwa zębów, którego skład został przedstawiony w tabeli 2 oraz ustalono pH=5 ze względu na fakt, iż proces demineralizacji zachodzi w środowisku o takiej wartości pH. Następnie umieszczono w nim 47 zębów nie mających kontaktu ze śliną, które zostały przygotowane tak jak opisano w punkcie 2.4. Całość

przechowywano w cieplarni o temperaturze 37°C przez okres 4 tygodni, aby odzwierciedlić warunki panujące w ustroju ludzkim. Co dwa dni dokonywano pomiaru pH roztworu za pomocą pH-metru. Po upływie 4 tygodni roztwór do demineralizacji zlano, zęby przepłukano w wodzie destylowanej trzykrotnie, trzymano je w niej przez 30 minut, wyjęto i dokładnie osuszono. W ten sposób otrzymano zęby odwapnione. Zęby nieodwapnione, które stanowiły materiał porównawczy, wyjęto z roztworu chloraminy, przepłukano trzykrotnie wodą destylowaną, a następnie dokładnie osuszono.

### 3.2. Próby barwienia preparatu eksperymentalnego

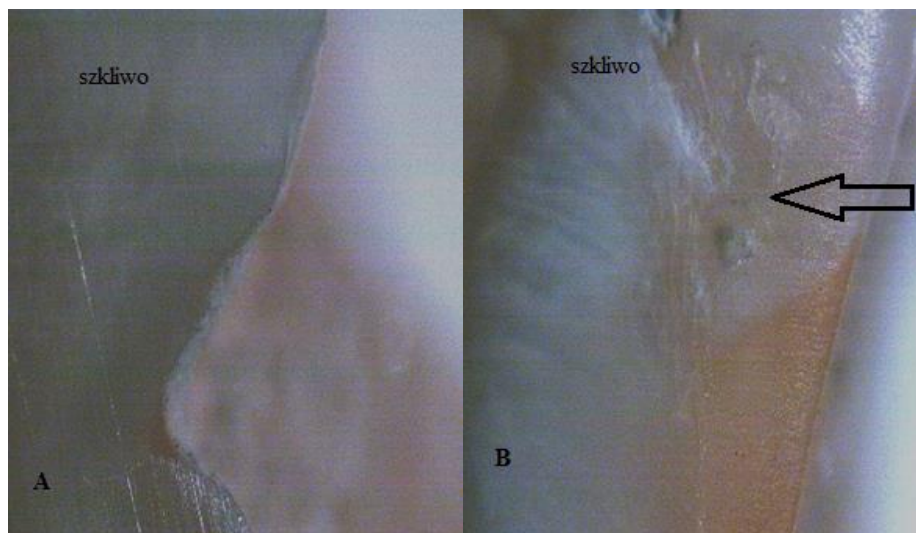
W celu sprawdzenia, czy opracowany preparat eksperymentalny wnika w zdemineralizowane części tkanki szklanej oraz ewentualnego porównania głębokości jego penetracji z penetracją preparatu handlowego Icon, podjęto próby poszukiwania barwnika, który umożliwiłby tę ocenę pod mikroskopem optycznym. Na początku przygotowano pięć preparatów eksperymentalnych, z których każdy składał się z 75% TEGDMA, 25 % HEMA, 1% DMAEMA, 0,5% kamforchinonu oraz 0,02% barwnika, odpowiednio: błękitu tymolowego, błękitu brylantowego, fuksyny, fuksyny obojętnej oraz eozyiny. Próby polimeryzacji każdego z preparatów pozwoliły na wybranie trzech barwników, które nie przeszkadzały w procesie polimeryzacji oraz charakteryzowały się dużą intensywnością barwy. Tak przygotowane preparaty, wybarwione odpowiednimi barwnikami, aplikowano na powierzchnię zębów nieodwapnionych i odwapnionych zgodnie z instrukcją załączoną do preparatu handlowego Icon, a następnie przygotowano zgłady zębów (tzn. przecięto je diamentową piłą jubilerską prostopadle w stosunku do powierzchni nanoszenia preparatów), powierzchnię wypolerowano oraz oglądano pod mikroskopem optycznym. Uzyskane wyniki obserwacji przedstawiają poniższe rysunki 2-4. Na tym etapie badań preparatu Icon nie wybarwiano.



Rysunek 2 A – powierzchnia szkliva zęba nieodwapnionego, na który naniesiono preparat eksperymentalny wybarwiony błękitem metylenowym, 2 B – powierzchnia szkliva zęba odwapnionego nasączonego preparatem eksperymentalnym wybarwionym błękitem metylenowym (powiększenie 40x)



Rysunek 3 A – powierzchnia szkliva zęba nieodwapnionego, na który naniesiono preparat eksperymentalny wybarwiony fuksyną obojętną, 3 B – powierzchnia szkliva zęba odwapnionego nasączonego preparatem eksperymentalnym wybarwionym fuksyną obojętną (powiększenie 40x)



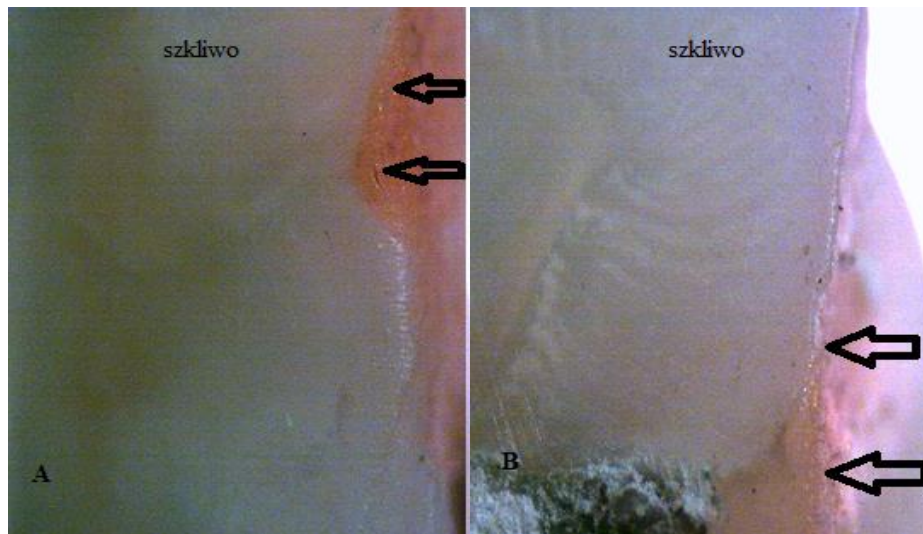
Rysunek 4 A – powierzchnia szkliva zęba nieodwapnionego, na który naniesiono preparat eksperymentalny wybarwiony eozyną, 4 B – powierzchnia szkliva zęba odwapnionego nasączonego preparatem eksperymentalnym wybarwionym eozyną (powiększenie 40x)

W przypadku zębów nieodwapnionych, zaznaczone strzałkami miejsca na rysunkach 2A–4A, nie są miejscami wnikania preparatów, lecz są to bruzdy występujące na powierzchni szkliva, które zostały zalane wybarwioną żywicą. Natomiast w przypadku zębów odwapnionych, zaznaczone strzałkami miejsca na rysunkach 2B-4B to miejsca wnikania wybarwionych preparatów.

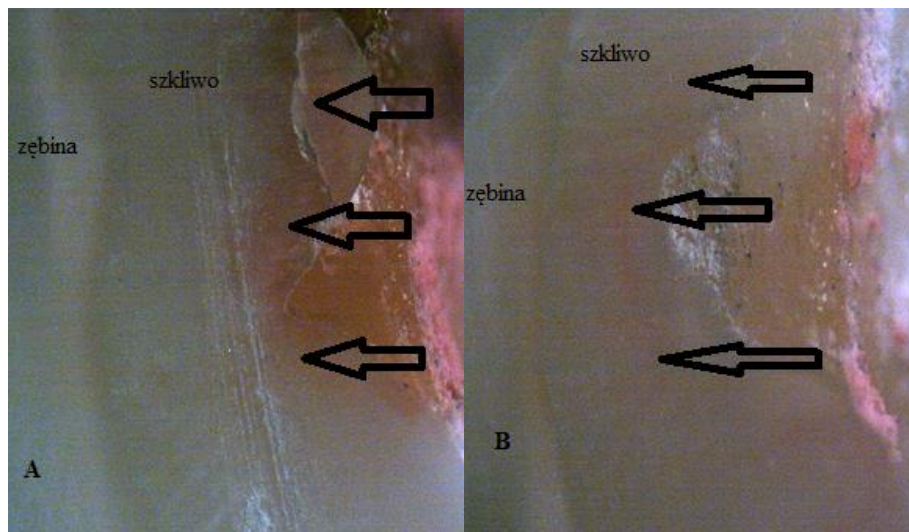
### 3.3. Porównanie głębokości wnikania obu preparatów

Po dokonaniu selekcji barwników, preparaty: eksperymentalny i handlowy Icon wybarwiono eozyną, w celu porównania głębokości ich penetracji w głąb odwapnionej tkanki szklivnej. Procedurę nakładania preparatów omówiono w punkcie 3.5. Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono zdjęcia uzyskane w wyniku obserwacji powierzchni szkliva zglądu zębów: nieodwapnionego i odwapnionego, z których każdy jednocześnie nasączony był preparatem eksperymentalnym (strefa bez lakieru) i preparatem Icon (strefa zaznaczona zielonym lakierem).





Rysunek 5 A – powierzchnia szkliva zęba nieodwapionego, na którą zaaplikowano preparat handlowy Icon wybarwiony eozyną, 5 B – powierzchnia szkliva zęba nieodwapionego, na którą naniesiono preparat eksperymentalny wybarwionym eozyną (powiększenie 40x)



Rysunek 6 A – powierzchnia szkliva zęba odwapionego nasączonego preparatem handlowym Icon wybarwionym eozyną, 6 B – powierzchnia szkliva zęba odwapionego nasączonego preparatem eksperymentalnym wybarwionym eozyną (powiększenie 40x)

### 3.4. Dodatek trifluorku iterbu do obu preparatów

Przygotowano preparat eksperymentalny o składzie przedstawionym w tabeli 1. Całość dokładnie wymieszano i przeniesiono w ilości 1 g do ciemnej buteleczki, w celu uniknięcia przedwczesnej polimeryzacji, natomiast do drugiej ciemnej buteleczki przeniesiono również 1 g preparatu handlowego Icon. Do obu buteleczek zawierających preparaty dodano 0,02 g trifluorku iterbu, który wcześniej został poddany procesowi sonifikacji oraz mieszano na mieszadle magnetycznym bez dostępu światła.

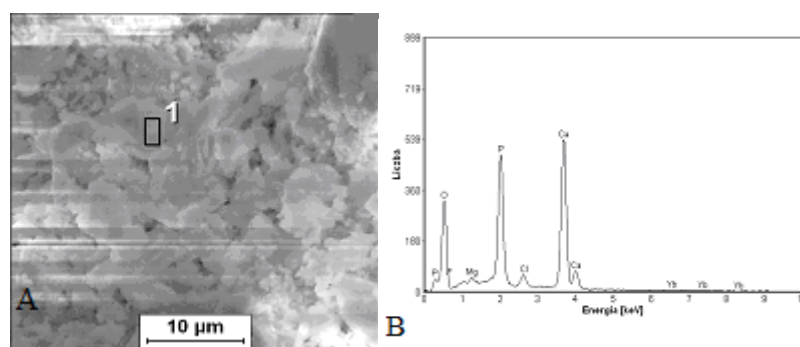
### 3.5. Procedura nakładania preparatów: eksperymentalnego i handlowego Icon

Preparaty (przygotowane tak jak opisano w punkcie 3.3. i 3.4.) naniesiono na zęby odwapnione i na zęby nieodwapnione. Przed naniesieniem preparatów, każdy z zębów podzielono na dwie strefy lakierem do paznokci. Jedną ze stref, na którą nanoszono Icon zaznaczono na części korzeniowej zielonym lakierem do paznokci, natomiast drugiej strefy, na którą nanoszono preparat eksperymentalny, nie oznaczono. Preparaty te, tak jak już wcześniej wspomniano, nanoszono zgodnie z instrukcją dołączoną do preparatu Icon, stosując końcówki do leczenia próchnicy w obszarze przedśionkowym (zestaw zawiera również końcówki stosowane w przypadku próchnicy na powierzchni proksymalnej). Pierwszym krokiem było wytrawienie szkliwa przez 2 minuty Icon Etch. Następnie powierzchnię zęba spłukano wodą pod ciśnieniem przez 30 sekund, osuszono powietrzem pod ciśnieniem. W celu dokładnego osuszenia jego powierzchni naniesiono Icon Dry na 30 sekund, po czym ząb również osuszono powietrzem pod ciśnieniem. Na końcu, na tak przygotowane zęby nieodwapnione i odwapnione, na odpowiednie strefy na każdym zębie, naniesiono preparaty: Icon i eksperymentalny. Po naniesieniu pierwszej warstwy odczekano 3 minuty i utwardzono lampą polimeryzacyjną przez 40 sekund. Czynność tę powtórzono – każdy z preparatów naniesiono ponownie na odpowiadającą mu strefę na każdym zębie, odczekano 1 minutę i utwardzono lampą polimeryzacyjną przez 40 sekund. Procedurę wykonano dla każdego zęba osobno. Po naniesieniu preparatów przygotowano tzw. zglądy zębów (zęby przecięto prostopadle w stosunku do linii naniesionej lakierem, wzdłuż długiej osi zęba, przy pomocy jubilerskiej piły diamentowej). Powierzchnię wypolerowano, co było warunkiem niezbędnym do obserwacji powierzchni zębów przy pomocy mikroskopu optycznego i elektronowego mikroskopu skaningowego.

## 4. Wyniki

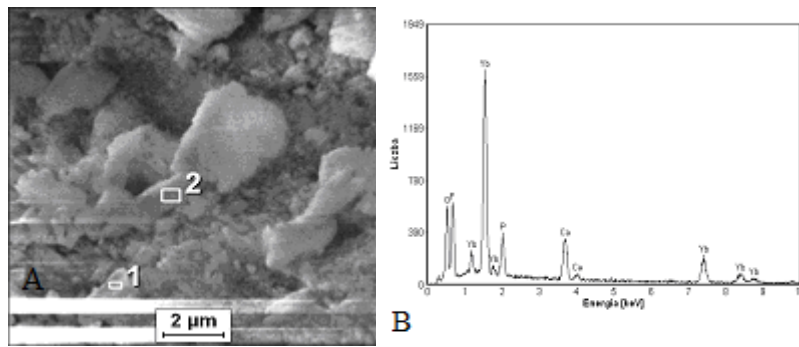
Analizę wnikania trifluorku iterbu w głąb szkliwa zębów odwapnionych przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego oraz mikroanalizy rentgenowskiej. Badaniu poddano zglądy zębów przygotowanych tak jak opisano w punkcie 3.5., po uprzednim nasączeniu preparatami przygotowanymi tak jak opisano w punkcie 3.4.

Analiza przypowierzchniowej warstwy szkliwa zęba oznaczonego jako 0.1 a (ząb odwapniony, na którego strefę oznaczoną zielonym lakierem naniesiono preparat Icon, natomiast na strefę nieoznaczoną preparat eksperymentalny) nie wykazała obecności cząstek trifluorku iterbu (rysunek 7). Ich obecność stwierdzono jedynie w głębszych warstwach szkliwa, co prawdopodobnie było skutkiem przygotowania zglądów zębów, a nie wnikaniem preparatów (rysunek 8). Analiza została przeprowadzona metodą EDS (*ang. energy dispersive spectroscopy*).



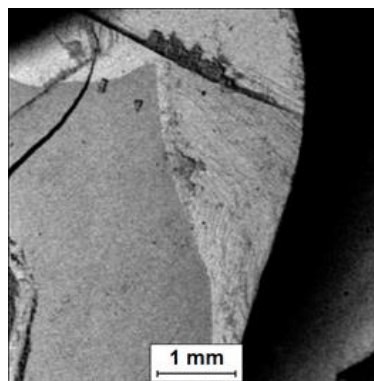
Rysunek 7 A - obraz analizowanego miejsca na powierzchni zęba odwapnionego nasączonego preparatami Icon i eksperymentalnym, 7 B - analiza składu chemicznego miejsca oznaczonego na rysunku 7 A numerem 1



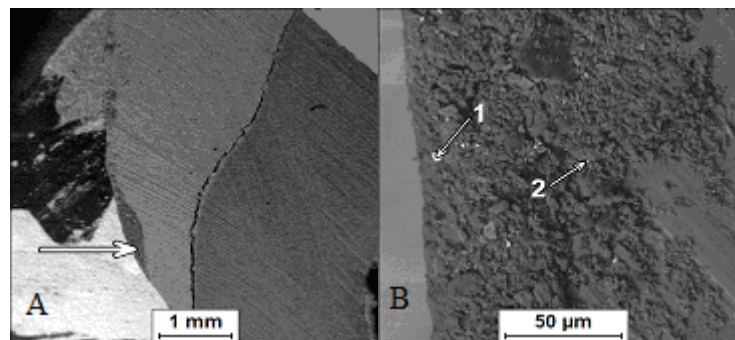


Rysunek 8 A - obraz szkliva w strefie oddziaływania preparatu eksperymentalnego z ujawnionymi cząstkami trifluorku iterbu oznaczonymi jako symbol 1, 8 B - widmo promieniowania rentgenowskiego cząstek oznaczonych symbolem 1

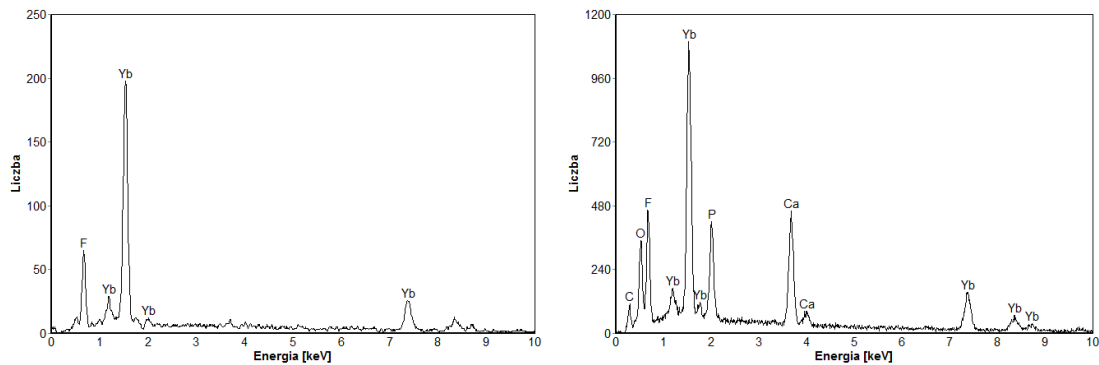
Drugi ząb, oznaczony jako 0.1 b (ząb odwapniony, na którego strefę oznaczoną zielonym lakierem naniesiono preparat Icon, natomiast na strefę nieoznaczoną preparat eksperymentalny) poddano badaniu przy użyciu metody BSE (*ang. backscattered electrons*). Metoda ta jest znacznie lepsza od metody EDS, gdyż dzięki niej udało się ujawnić granicę między szklivem a zębina (rysunek 9), czy zaszedł proces demineralizacji oraz w miejscach „nadgryzionych”, gdzie zaszedł proces demineralizacji, ujawniono obecność cząstek trifluorku iterbu (rysunki 10 i 12), co potwierdziła również mikroanaliza rentgenowska (rysunek 11).



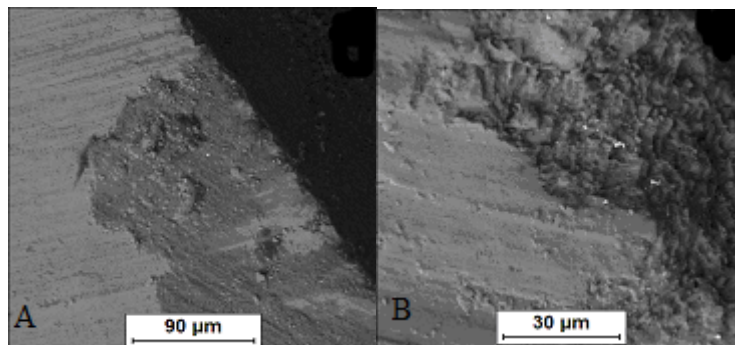
Rysunek 9 Obraz przekroju zęba pokrytego preparatem Icon uzyskany przy użyciu metody BSE



Rysunek 10 A - Obraz struktury powierzchni zęba w strefie pokrytej preparatem eksperymentalnym, 10 B - powiększony fragment miejsca zaznaczonego strzałką na zdjęciu 10 A



Rysunek 11 Widmo promieniowania rentgenowskiego cząstek oznaczonych na rysunku 10 B symbolami 1 i 2



Rysunek 12 A - obraz struktury powierzchni zęba w strefie pokrytej preparatem Icon (z ujawnionymi cząstkami trifluorku iterbu), 12 B – powiększony obraz 12 A

## 5. Dyskusja wyników

Celem pracy dyplomowej, która wykonywana była w Katedrze Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii, na Wydziale Chemicznym, Politechniki Śląskiej w Gliwicach, było opracowanie preparatu eksperymentalnego, który posiadałby właściwości infiltranta dentystycznego.

Opracowany preparat eksperymentalny spełnia kilka cech charakterystycznych dla infiltranta dentystycznego, a mianowicie: ma zdolność do wnikania w głąb odwapnionej tkanki szkliwnej (potwierdzają to rysunki 6 A i 6 B) oraz wykazuje zdolność do polimeryzacji do stanu stałego.

Dzięki wybarwieniu obu preparatów, zarówno eksperymentalnego, jak i handlowego Icon, udało się określić głębokość ich wnikania za pomocą mikroskopu optycznego, a wyniki przedstawiono w tabeli 3. Wyznaczone wielkości, wraz z wartościami współczynnika penetracji PC wyznaczonymi w ramach badań nad żywicami przez zespół *Paris i inni* również przedstawiono w tabeli 3 [6].

Tabela 3 Zestawienie parametrów wyznaczonych dla obu preparatów [6]

Rodzaj preparatu	Głębokość penetracji [ $\mu\text{m}$ ]	Współczynnik penetracji PC [ $\text{cm/s}$ ]
Preparat Icon	6,33	273
Preparat eksperymentalny	2,4	237,9

Z tabeli 3 wynika, że preparat Icon, który posiada większą wartość współczynnika penetracji PC, wnika na większą głębokość w porównaniu do preparatu eksperymentalnego. Uzyskane wyniki znajdują potwierdzenie w dostępnej literaturze, ponieważ badania przeprowadzone przez zespół badaczy *Meyer – Lueckel i inni* pokazują, że im większa wartość współczynnika penetracji, tym preparat lepiej wnika w głąb odwapnionej tkanki szkliwnej i lepiej ją uszczelnia. Z drugiej strony należy również zwrócić uwagę, że różnica w penetracji między preparatami jest znaczna: głębokość wnikania preparatu Icon jest prawie trzykrotnie wyższa, niż preparatu eksperymentalnego, a różnica w wartościach ich współczynników PC jest nieznaczna (wynosi ona

13%). Wynika to z faktu, iż trudno określić granicę wnikania obu preparatów, co widoczne jest na rysunkach 6A i 6B. Warto również zaznaczyć, że oba zespoły, o których wspomniano wyżej, prowadziły badania na zębach bydłych, które charakteryzują się większą porowatością w stosunku do zębów ludzkich, co znacznie ułatwia penetrację, natomiast badania wykonywane w ramach pracy dyplomowej prowadzone były na zębach ludzkich, posiadających „zbitą” strukturę [7].

Elektronowa mikroskopia skaningowa nie potwierdziła wnikania w odwapnioną tkankę szkliwną zęba żadnego z preparatów, ponieważ badania wykazały, że cząstki trifluorku iterbu znajdowały się zarówno w przypowierzchniowych, jak i w głębszych warstwach zęba. Mogło to być spowodowane mechanicznym przemieszczeniem się preparatu w trakcie przygotowywania zgładu zęba, a nie mechanizmem wnikania.

## 6. Wnioski

- opracowany preparat eksperymentalny, którego jeden ze składników stanowił nowy monomer z fragmentem bakteriobójczym, tzw. PMMA<sub>n</sub>-MTZ, potencjalnie powinien stanowić materiał bioaktywny, czyli powinien wykazywać właściwości bakteriostatyczne (powinien hamować rozwój bakterii)
- dodatek trifluorku iterbu do preparatu eksperymentalnego powinien być korzystny, gdyż stanowi on źródło jonów fluorkowych F<sup>-</sup>, które biorą udział w procesie remineralizacji tkanki szkliwnej, tym samym zapobiegając rozwojowi próchnicy wtórnej, a ponadto stanowi kontrast radiologiczny
- w celu bardziej skutecznej oceny wnikania preparatu eksperymentalnego w zdemineralizowane części szkliwa zęba, należy udoskonalić obserwacje z użyciem mikroskopu optycznego
- aby zapobiec blokowaniu kanalików odwapnionej tkanki szkliwnej przez ziarna trifluorku iterbu YbF<sub>3</sub> należy zastosować nanocząstki tego związku (czyli cząstki o wielkości rzędu 10<sup>-9</sup> m)

## 7. Bibliografia

- [1] Tanasiewicz M., „Próchnica zębów”, Wydawnictwo Elamed, Katowice, 2009
- [2] Paris S., Meyer-Lueckel H., Colfenb H., Kielbassa A.M., “Penetration coefficients of commercially available and experimental composites intended to infiltrate enamel carious lesions”, *Dental Materials*, 23, 2007, 742–748
- [3] Obersztyń A., „Próchnica zębów”, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa, 1973
- [4] Kielbassa A.M., Müller A., Gerhard C.R., “Closing the gap between oral hygiene and minimally invasive infiltration technique of incipient (proximal) enamel lesions”, *Quintessence International*, 40, 8, 2009, 663–681
- [5] Tanasiewicz M., Twardawa H., „Struktura dentystycznych kompozytowych materiałów odtwórczych”, *Twój Przegląd Stomatologiczny*, 12, 2010, 74–78
- [6] Meyer – Luckel H., Paris S., “Improved resin infiltration of natural caries lesions”, *Journal Of Dental Research*, 87, 12, 2008, 1112–1116
- [7] Buzalaf M.A.R. I, Hannas A.R., Magalhaes A.C., Rios D., Honorio H.M., Delbem A.C.B., “pH-cycling models for in vitro evaluation of the efficacy of fluoridated dentifrices for caries control: strengths and limitations”, *Journal of Applied Oral Science*, 18, 4, 2010, 316–334

## PORÓWNANIE ODPORNOŚCI KOROZYJNEJ ZMODYFIKOWANYCH POWIERZCHNIOWO Ti GRADE 4 ORAZ Ti-6Al-4V ELI STOSOWANYCH NA IMPLANTY STOMATOLOGICZNE

Autorzy: Sonia Loska <sup>a</sup>, Marcin Basiaga, Zbigniew Paszenda

Opiekun naukowy: Dr hab. inż. Zbigniew Paszenda, prof. nzw. w Pol. Śl.

<sup>a</sup> Katedra Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych

Politechnika Śląska

e-mail: sonia.loska@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** tytan, stop Ti-6Al-4V ELI, korozja wżerowa, piaskowanie, implant stomatologiczny

**Streszczenie:** Celem pracy była ocena wpływu modyfikacji powierzchni tytanu (Grade 4) i Ti6Al4V ELI na ich odporność korozyjną. Analizowane biomateriały zostały poddane następującym modyfikacjom powierzchni: szlifowanie oraz obróbka strumieniowo-ścierna (piaskowanie). Proces szlifowania mechanicznego był realizowany z wykorzystaniem szlifierki automatycznej Tergamin - 30 firmy Struers na papierach ściernych o gradacji 320 ÷ 1200. Z kolei proces obróbki strumieniowo-ścierniej został przeprowadzony na piaskarce precyzyjnej Dental Form Micra 2 oraz zgrubnej A1054S Oro z wykorzystaniem piasku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o ziarnistości 50 ÷ 250 μm przy stałym ciśnieniu 3 bary. W celu oceny odporności korozyjnej zmodyfikowanych powierzchniowo biomateriałów autorzy pracy zaproponowali przeprowadzenie badań potencjodynamicznych rejestrując krzywe polaryzacji anodowej. W ramach przeprowadzonych badań wyznaczono charakterystyczne parametry opisujące odporność korozyjną. Wyznaczono E<sub>kor</sub> (potencjał korozyjny) oraz R<sub>p</sub> (opór polaryzacyjny). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że niezależnie od zastosowanego materiału oraz jego modyfikacji zaobserwowano pogorszenie się odporności korozyjnej w porównaniu do próbek poddanych jedynie procesowi szlifowania. Zaobserwowano również wpływ gradacji Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> procesu piaskowania na odporność korozyjną i stwierdzono, że najkorzystniejszą odpornością korozyjną charakteryzowały się próbki poddane procesowi piaskowania przy gradacji 110 μm niezależnie od zastosowanego materiału podłoża. Ponadto nie stwierdzono istotnych różnic w wartościach potencjału korozyjnego oraz oporu polaryzacyjnego dla dwóch analizowanych materiałów podłoża.

## COMPARISON OF CORROSION RESISTANCE OF SURFACE MODIFIED Ti GRADE 4 AND Ti-6Al-4V ELI USED IN DENTAL IMPLANTS

**keywords:** titanium, Ti6Al4V ELI alloy, pitting corrosion, sandblasting, dental implant

**Wprowadzenie:** Biomateriały metalowe znalazły szerokie zastosowanie w stomatologii, szczególnie w protetyce stomatologicznej, chirurgii szczękowo- twarzowej, ortodoncji, a także w stomatologii zachowawczej. Tytan i jego stopy, zaraz po stalach Cr-Ni, są najczęstszymi biomateriałami, które są stosowane w stomatologii m. in. do wytwarzania prefabrykowanych wkładów koronowo-korzeniowych, wszczepów zębnych oraz wszczepów filarowych. W zastosowaniu klinicznym najistotniejszymi cechami tytanu i jego stopów jest zespół własności, które zapewniają bezpieczną i niezawodną współpracę układu implant – ząb – płyn ustrojowy, w którym realizowany jest biofizyczny mechanizm przenoszenia obciążeń. Ponadto tytan i jego stopy cechują się bardzo dobrą biokompatybilnością, a jednocześnie posiadają wystarczającą wytrzymałość by przenosić takie obciążenia, jakim podlegają korzenie naturalnych zębów. W przypadku biomateriałów stosowanych w stomatologii ważną cechą jest również to, aby nie wpływały one na zmysł smaku. Biomateriały te dzięki ochronnej warstewce tlenków, głównie  $TiO_2$  posiadają m.in. bardzo dobrą odporność korozyjną w środowiskach biologicznych [1÷3].

Obecnie wymagania stawiane biomateriałom stosowanym w medycynie, w tym w stomatologii, wzrastają, a ich właściwości w coraz większym stopniu są kształtowane technikami inżynierii powierzchni. Decydujący wpływ na jakość finalną implantów tytanowych, w tym szczególnie na biokompatybilność, ma struktura i grubość warstwy powierzchniowej. Obecnie inżynieria powierzchni pozwala zachować korzystne cechy biomateriałów metalicznych przy jednoczesnej poprawie biotolerancji, odporności korozyjnej, właściwości magnetycznych, odporności na zużycie ścierne oraz uzyskiwanie lepszych połączeń implant (proteza) - otaczająca tkanka [4, 5].

Wiele implantów stomatologicznych posiada powierzchnię, która poddawana jest piaskowaniu. Powierzchnia piaskowana uzyskiwana jest na drodze bombardowania powierzchni biomateriału cząsteczkami  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  czy hydroksyapatytu. Uderzanie ziaren piasku w powierzchnię implantu powoduje wytworzenie energii kinetycznej. Energia ta w pewnej części pochłaniana jest przez powierzchniową warstwę implantu, powodując powstawanie licznych defektów w strukturze w wyniku powierzchniowego ścierania biomateriału. W efekcie tego procesu uzyskuje się powierzchnię nieregularną, chropowatą, z licznymi kraterami powstałymi w wyniku piaskowania, oraz izotropową bez dominującego kierunku struktury. Najczęściej piaskowanie wykonuje się z użyciem  $Al_2O_3$ . Natomiast wielkość ziaren waha się od 25 do 250  $\mu m$ . Rozwinięcie powierzchni w wyniku piaskowania sprzyja osiedlaniu się na powierzchni tytanu lub jego stopu osteoblastów poprawiając proces osseointegracji. Powierzchnie piaskowane charakteryzują się szybszą i intensywniejszą osseointegracją w porównaniu z powierzchniami gładkimi maszynowymi, które powstają podczas skrawania biomateriału w czasie produkcji wszczepu. Przykładami implantów stomatologicznych o zmodyfikowanej w tej sposób powierzchni z zastosowaniem  $Al_2O_3$  są m.in. Standard oraz Hex firmy Osteoplast [6, 7].

**Materiał i metodyka badań:** Do badań wytypowano dwa rodzaje biomateriałów metalowych stosowane aktualnie do wytwarzania implantów stomatologicznych: cpTi Grade 4 oraz Ti-6Al-4V ELI w postaci prętów o średnicy odpowiednio: 14 i 12 mm. Składy chemiczne badanych biomateriałów były zgodne z wymaganiami norm ISO i ASTM [8÷12]. Wyniki analizy zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1.

Skład chemiczny biomateriałów tytanowych [8÷12]

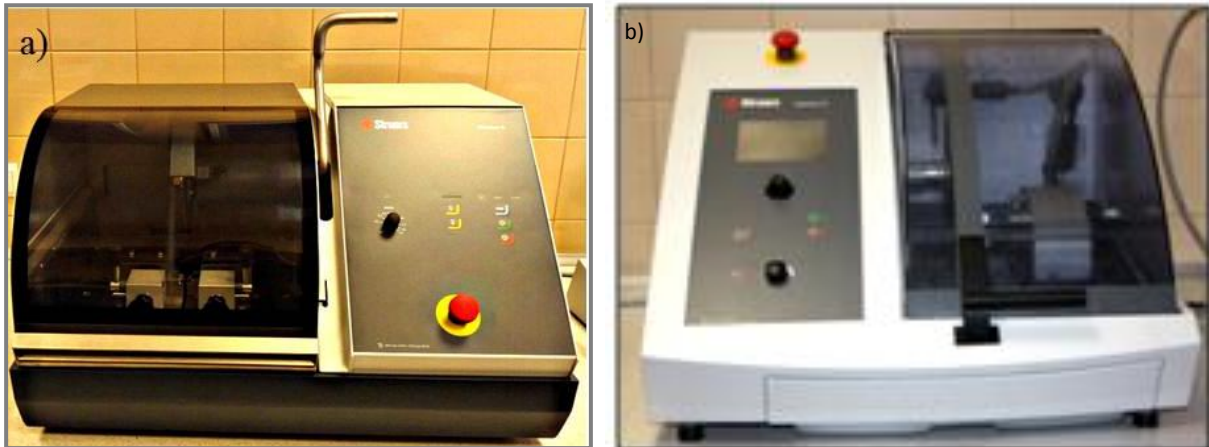
Materiał	Rodzaj analizy	Stężenie masowe pierwiastków %							
		C	Fe	H	N	O	Al	V	Ti
Ti-6Al-4V ELI	ISO 5832-3	max 0,080	max 0,300	max 0,0150	max 0,050	max 0,200	5,50÷6,75	3,50÷4,50	Reszta
	ASTM F 136	max 0,080	max 0,250	max 0,0125	max 0,050	max 0,130	5,50÷6,50	3,50÷4,50	Reszta
	Certyfikat	0,0122	0,165	–	0,0032	0,112	5,97	3,88	Reszta
Ti Grade 4	ISO 5832-2	max 0,10	max 0,50	max 0,015	max 0,05	max 0,050	–	–	Reszta
	ASTM F 67	max 0,10	max 0,50	max 0,015	max 0,05	max 0,400	–	–	Reszta
	Certyfikat	0,05	0,40	0,005	0,03	0,400	–	–	Reszta



Celem zrealizowanej pracy była ocena wpływu sposobu modyfikacji powierzchni tytanu i jego stopu na ich odporność korozyjną. Obróbka powierzchniowa obejmowała następujące etapy:

- szlifowanie (stan wyjściowy),
- szlifowanie i piaskowanie.

Proces przygotowania próbek rozpoczęto od pocięcia prętów na krążki o wysokości  $h = 2$  mm przy urzyciu przecinarek firmy Struers – rys. 1. Następnie przeprowadzano proces szlifowania mechanicznego, który był realizowany z wykorzystaniem szlifierki automatycznej Tegramin-30 firmy Struers na papierach ściernych o gradacji  $320 \div 1200$  – rys. 2.

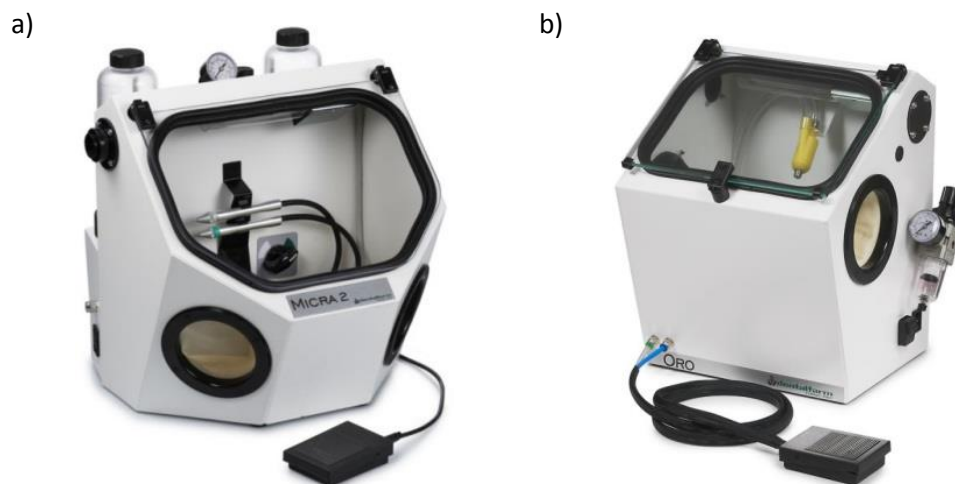


Rys. 1. Przecinarka metalograficzna firmy Struers: a) Discotom-6, b) Discotom-15



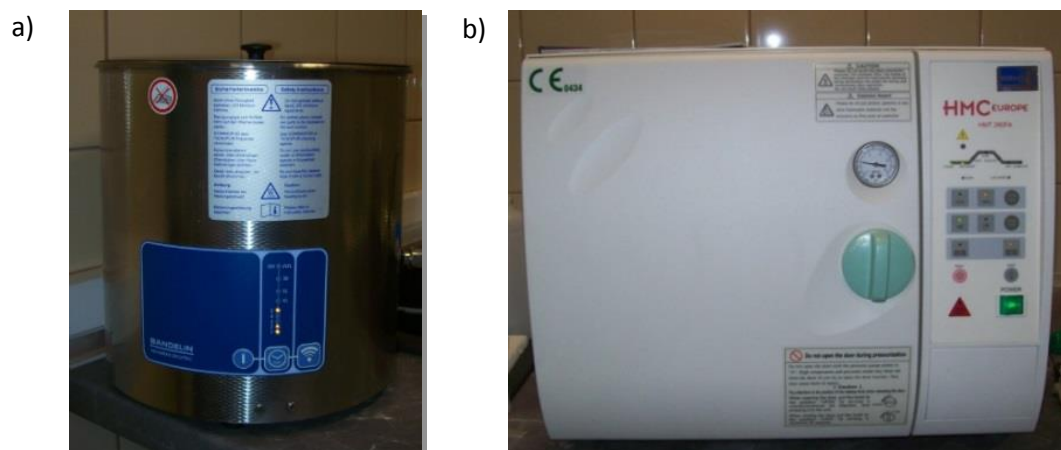
Rys. 2. Urządzenie firmy Struers do szlifowania i polerowania Tegramin-30 [13]

Z kolei proces obróbki strumieniowo-ścierniej został przeprowadzony z wykorzystaniem piasku korundowego firmy Omnident o ziarnistości 50, 110, 150 i 250  $\mu\text{m}$ . Piaskowanie było realizowane przy zastosowaniu ciśnienia 3 bary. Proces ten prowadzono na piaskarkach firmy Dentalfarm: precyzyjnej Micra 2 (ziarnistość  $50 \div 150$   $\mu\text{m}$ ) oraz zgrubnej A1054S Oro (ziarnistość 250  $\mu\text{m}$ ) – rys. 3.



Rys. 3. Piaskarki firmy Dentalfarm: a) precyzyjna – Micra 2 , b) zgrubna – A1054S ORO

Po zastosowanych obróbkach powierzchni przed przystąpieniem do badań wykonano czyszczenie oraz sterylizację próbek. Zastosowano czyszczenie przy użyciu płuczki ultradźwiękowej Sonorex Digitec firmy Bandelin w czasie  $t = 15$  min – rys. 4 a. Płuczka ultradźwiękowa generując fale ciśnienia wytwarza pęcherzyki powietrza, które oczyszczają powierzchnię materiału. Próbki i wkłady umieszczono w szklanym naczyniu wypełnionym alkoholem etylowym 96%, który umieszczono w pojemniku płuczki wypełnionym wodą destylowaną. Następnie przeprowadzono sterylizację parową w autoklawie HMC EUROPE model HMT 260FA przez czas  $t = 15$  min w temperaturze  $T = 135^{\circ}\text{C}$  i ciśnieniu  $p = 2,2$  bara – rys. 4 b.



Rys. 4. Urządzenia wykorzystywane w procesie: a) czyszczenia - płuczka ultradźwiękowa Bandelin Sonorex Digitec, b) sterylizacji - autoklaw HMC EUROPE model HMT 260FA

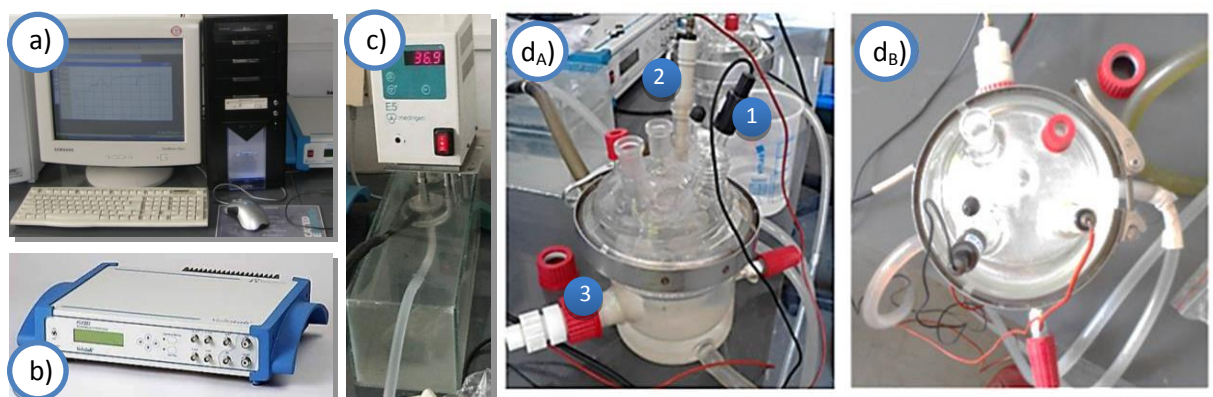
Dla oceny odporności na korozję wżerową poszczególnych sposobów obróbki powierzchniowej badanych biomateriałów wykonano badania potencjodynamiczne. Badania te przeprowadzono dla próbek z Ti Grade 4 i Ti-6Al-4V ELI w stanie wyjściowym oraz dla wszystkich wariantów zaproponowanej obróbki powierzchniowej. Badania elektrochemiczne prowadzono w roztworze sztucznej śliny w temperaturze  $T = 37 \pm 1^{\circ}\text{C}$ , której skład był zgodny z normą PN-EN ISO 10993-15:2009 [14] – tabela 2 .

Tabela 2.  
Skład chemiczny sztucznej śliny [14]

Składnik	$\text{g/dm}^3$
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	0,26
$\text{NaCl}$	0,70
$\text{KSCN}$	0,33
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0,20
$\text{NaHCO}_3$	1,50
$\text{KCl}$	1,20

Badania potencjodynamiczne przeprowadzono w oparciu o pomiary odporności na korozję wżerową zgodnie z normą ASTM G5 - 94(2011)e1 i ASTM F746 - 04 [15, 16]. Krzywe polaryzacji anodowej rejestrowano za pomocą zestawu pomiarowego składającego się z – rys. 5:

- komputera PC z oprogramowaniem VoltaMaster 4 wersja 5.1.0.1 firmy Radiometer,
- potencjostatu VoltaLab PGP201,
- termostatu E5 firmy Medingen,
- celi elektrochemicznej,
- zestawu elektrod:
  - elektrody odniesienia (nasycona elektroda kalomelowa NEK typu KP-113),
  - elektrody pomocniczej (elektroda platynowa typu PtP-201),
  - anody (badana próbka).



Rys. 5. Zestaw do badań korozyjnych: a) komputer PC z oprogramowaniem VoltaMaster 4, b) potencjostat VoltaLab 21 PGP201, c) termostat Medingen E5, d) cela elektrochemiczna wraz z zestawem elektrod; 1 – elektroda odniesienia (nasycona elektroda kalomelowa NEK), 2 – elektroda pomocnicza (platynowa typu PtP-201), 3 – badana próbka (anoda)

Badania korozyjne rozpoczynano od wyznaczenia potencjału otwarcia  $E_{\text{OCP}}$  w warunkach bezprądowych. W dalszej kolejności rejestrowano krzywe polaryzacji anodowej, rozpoczynając pomiary od potencjału o wartości  $E_{\text{pocz}} = E_{\text{OCP}} - 100 \text{ mV}$ . Zmiana potencjału następowała w kierunku anodowym z szybkością  $0,16 \text{ mV/s}$ . Po uzyskaniu gęstości prądu anodowego  $1 \text{ mA/cm}^2$  lub zakresu pomiarowego  $+4000 \text{ mV}$  zmieniano kierunek polaryzacji celem rejestracji powstania ewentualnej pętli histerezy. Do badań wykorzystano po 5

próbek dla każdego z materiałów wyjściowych oraz wariantów obróbki powierzchniowej. Na podstawie zarejestrowanych krzywych wyznaczono charakterystyczne wielkości opisujące odporność na korozję wżerową, tj.:

- potencjał korozyjny  $E_{kor}$  (V),
- potencjał przebicia  $E_b$  (V) lub transpasywacji  $E_{tr}$  (V),
- potencjał repasywacji  $E_{cp}$  (V),
- opór polaryzacyjny  $R_p$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

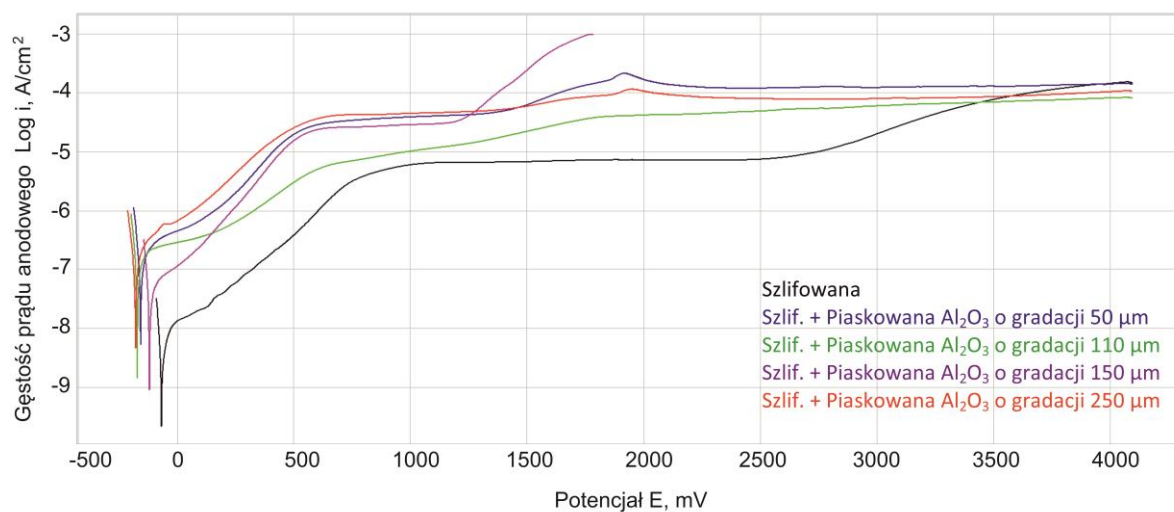
Dla wyznaczenia wartości oporu polaryzacji  $R_p$  (współczynnika kierunkowego prostej) zastosowano metodę Sterna.

**Wyniki badań:** Wyniki badań odporności na korozję wżerową próbek z cpTi Grade 4 i Ti-6Al-4V ELI o zróżnicowanym sposobie przygotowania powierzchni w roztworze sztucznej śliny zestawiono w tabeli 3 oraz na rys. 6 i 7. Przeprowadzone badania pozwoliły określić wpływ sposobu przygotowania powierzchni próbek na ich odporność korozyjną.

Tabela 3.

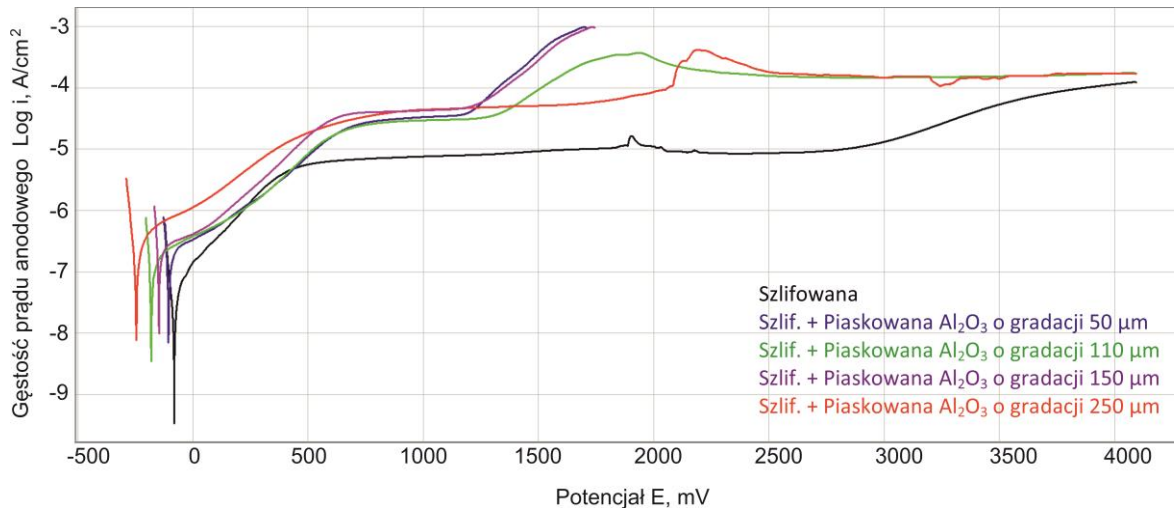
Wyniki odporności na korozję wżerową

Material	Wariant	Gradacja piasku [ $\mu\text{m}$ ]	Wart. śr. $E_{kor}$ , mV	Odch. stand.	Wart. śr. $E_{tr}$ , mV	Odch. stand.	Średnie wartości oporu polaryzacyjnego $R_p$ , $\text{k}\Omega\text{cm}^2$	Odch. stand.
Ti Grade 4	szlifowane	–	-71	14	–	–	420	23
	szlifowane + piaskowane	50	-158	11	–	–	157	25
		110	-165	13	–	–	222	14
		150	-120	10	+1562	15	71	28
		250	-178	35	–	–	96	13
Ti-6Al-4V ELI	szlifowane	–	-80	9	–	–	354	21
	szlifowane + piaskowane	50	-94	4	+1393	12	152	10
		110	-270	11	–	–	152	11
		150	-150	11	+1461	35	81	4
		250	-217	27	–	–	74	17



Rys. 6. Krzywe polaryzacji anodowej próbek z cp Ti Grade 4 w stanie wyjściowym oraz szlifowanych i piaskowanych piaskiem korundowym przy ciśnieniu 3 bary





Rys. 7. Krzywe polaryzacji anodowej próbek z Ti-6Al-4V ELI w stanie wyjściowym oraz szlifowanych i piaskowanych piaskiem korundowym przy ciśnieniu 3 bary

**Omówienie wyników badań:** Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że potencjał korozyjny dla próbek z tytanu Grade 4 w stanie wyjściowym (szlifowane) przyjmował średnią wartość  $E_{kor} = -71$  mV. Krzywa polaryzacji anodowej wskazywała na istnienie zakresu pasywnego do wartości potencjału  $E = +4000$  mV. W tym przypadku nie zaobserwowano gwałtownego przyrostu gęstości prądu anodowego w analizowanym zakresie pomiarowym, świadczącego o zainicjowaniu procesu korozji wżerowej. Dodatkowo wyznaczono za pomocą metody Sterna wartość oporu polaryzacyjnego, który wynosił  $R_p = 420$  k $\Omega$ cm<sup>2</sup>. W dalszej kolejności badaniu poddano próbki piaskowane piaskiem korundowym ( $Al_2O_3$ ) o różnej gradacji przy stałym ciśnieniu  $p = 3$  bary. Stwierdzono, iż proces piaskowania spowodował obniżenie odporności korozyjnej w porównaniu do próbek poddanych jedynie procesowi szlifowania o czym świadczą wartości parametrów charakteryzujących ich odporność korozyjną – tabela 3. Zaobserwowano, iż w przypadku próbek z tytanu najmniejszą odpornością korozyjną charakteryzowały się próbki poddane piaskowaniu piaskiem korundowym o ziarnistości 150  $\mu$ m. Wykresy krzywej polaryzacji anodowej dla tych próbek charakteryzowały się występowaniem potencjału transpasywacji, co świadczącego o aktywności powierzchni – rys. 6. Z kolei dla pozostałych próbek z Ti Grade 4 zmodyfikowanych powierzchniowo, stwierdzono pełną odporność na korozję wżerową do wartości potencjału +4000 mV.

Natomiast w przypadku próbek wykonanych z Ti-6Al-4V ELI zaobserwowano, iż potencjał korozyjny dla stanu wyjściowego (po procesie szlifowania) przyjmował średnią wartość  $E_{kor} = -80$  mV. Wyznaczona krzywa polaryzacji anodowej wskazywała na istnienie zakresu pasywnego do wartości potencjału  $E = +4000$  mV. W tym przypadku również nie zaobserwowano gwałtownego przyrostu gęstości prądu anodowego w analizowanym zakresie pomiarowym, świadczącego o zainicjowaniu procesu korozji wżerowej. Z kolei średnia wartość oporu polaryzacyjnego dla tych próbek wynosiła  $R_p = 354$  k $\Omega$ cm<sup>2</sup>. Zauważono, iż proces piaskowania powierzchni próbek z Ti-6Al-4V ELI przy zastosowaniu piasku korundowego spowodował obniżenie odporności korozyjnej w porównaniu do próbek poddanych jedynie procesowi szlifowania o czym świadczą wartości parametrów charakteryzujących ich odporność korozyjną – tabela 3. Stwierdzono, iż w przypadku próbek ze stopu tytanu najmniejszą odpornością korozyjną charakteryzowały się próbki poddane piaskowaniu piaskiem korundowym o ziarnistości 50 i 150  $\mu$ m – rys. 7.

**Wnioski:** Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono następujące wnioski:

- proces piaskowania wpłynął niekorzystnie na odporność korozyjną analizowanych materiałów zmniejszając wartość potencjału korozyjnego oraz oporu polaryzacyjnego w porównaniu z próbkami poddanymi jedynie procesowi szlifowania mechanicznego,



- rodzaj gradacji  $\text{Al}_2\text{O}_3$  procesu piaskowania ma wpływ na odporność korozyjną niezależnie od zastosowanego materiału podłoża,
- najkorzystniejszą odpornością korozyjną charakteryzowały się próbki poddane procesowi piaskowania przy gradacji 110  $\mu\text{m}$  niezależnie od zastosowanego materiału podłoża, o czym świadczą uzyskane parametry charakteryzujące ich odporność korozyjną,
- w przypadku próbek z tytanu modyfikowanych piaskiem korundowym o gradacji 150  $\mu\text{m}$  oraz próbek z Ti-6Al-4V ELI piaskowanych przy gradacji 50 i 150  $\mu\text{m}$ , stwierdzono obecność potencjału transpasywacji, świadczącego o aktywizacji powierzchni,
- nie stwierdzono istotnych różnic w wartościach potencjału korozyjnego oraz oporu polaryzacyjnego dla dwóch analizowanych materiałów podłoża,

### Piśmiennictwo:

- [1]. Brunette D. M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P.: Titanium in Medicine. Springer, 2001.
- [2]. Marciniak J., Kaczmarek M., Ziębowicz A.: Biomateriały w stomatologii. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2008.
- [3]. Adamus J., Tubielewicz K.: Tytan i jego stopy jako materiał stosowany na implanty stomatologiczne. Inżynieria Stomatologiczna – Biomateriały, 2011, 8 (1), s. 2-7.
- [4]. Łaskawiec J., Michalik R.: Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w implantach. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [5]. Wierzchoń T., Czarnowska E., Krupa D.: Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004.
- [6]. Łukaszevska M., Gajdus P., Hędzulek W., Zagalak R.: Rozwój powierzchni wszczepów tytanowych. Przegląd piśmiennictwa. Implantoprotetyka, 2009 tom X, nr 3 (36), s. 24-29.
- [7]. Dobrzański L. A.: Metalowe materiały inżynierskie. WNT, Warszawa 2004.
- [8]. PN-EN ISO 5832-2:2012: Implanty dla chirurgii - Materiały metalowe - Część 2: Tytan niestopowy.
- [9]. PN-EN ISO 5832-3:2012: Implanty dla chirurgii - Materiały metalowe - Część 3: Stop tytanu 6-aluminium 4-wanad do przeróbki plastycznej.
- [10]. ASTM F136 – 13: Standard Specification for Wrought Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium ELI.
- [11]. ASTM B348 – 13: Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets.
- [12]. ASTM F67 – 13: Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications.
- [13]. Katalog produktów firmy Struers
- [14]. PN-EN ISO 10993-15:2009: Biologiczna ocena wyrobów medycznych – Część 15: Identyfikacja i oznaczanie ilościowe produktów degradacji metali i stopów.
- [15]. ASTM G5-94(2011)e1: Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements
- [16]. ASTM F746 - 04(2014): Standard Test Method for Pitting or Crevice Corrosion of Metallic Surgical Implant Materials



**SYNTEZA MECHANICZNA I ODLEWANIE CIŚNIENIOWE JAKO METODY WYTWARZANIA  
STOPÓW AMORFICZNYCH**

Aleksandra Guwer<sup>a</sup>, Anna Kiljan<sup>a</sup>, Agnieszka Gawlas – Mucha<sup>a</sup>

Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Ryszard Nowosielski

<sup>a</sup> Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,

Zakład Materiałów Nanokrystalicznych i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych

Wydział Mechaniczny Technologiczny

Politechnika Śląska

e-mail: [anna.kiljan@polsl.pl](mailto:anna.kiljan@polsl.pl)

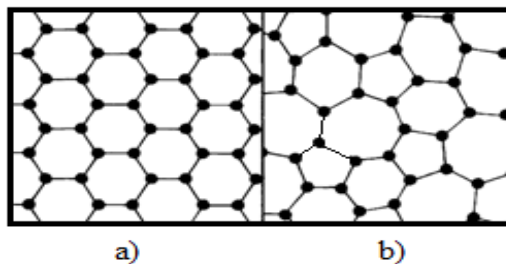
**Słowa Kluczowe:** Synteza mechaniczna, odlewanie ciśnieniowe, stopy amorficzne na osnowie Cu-Ti, szkła metaliczne na osnowie magnezu, rentgenowska analiza fazowa (XRD)

**MECHANICAL ALLOYING AND PRESSURE CASTING LIKE A MANUFACTURING METHODS  
OF AMORPHOUS ALLOYS**

**Keywords:** Mechanical alloying, pressure casting, amorphous alloys based on Cu-Ti, metallic glasses based on magnesium, X-ray analysis (XRD)

## 1. Wstęp

Ciało amorficzne (bezpostaciowe, przechłodzona ciecz) – to ciało stałe nie posiadające okresowego uporządkowania atomów, charakterystycznego dla kryształu i wynikających z niego właściwości. Występuje w nim jedynie uporządkowanie najbliższych sąsiadujących ze sobą atomów. Cząsteczki są ułożone w dość chaotyczny sposób, bardziej zbliżony do spotykanego w cieczach. Różnicę w ułożeniu atomów w ciele krystalicznym a amorficznym przedstawia rysunek 1 [1 – 2].



Rys. 3. Schemat położenia atomów w: a) ciele krystalicznym; b) w ciele amorficznym

Wśród materiałów amorficznych wyróżnia się [3 – 6]:

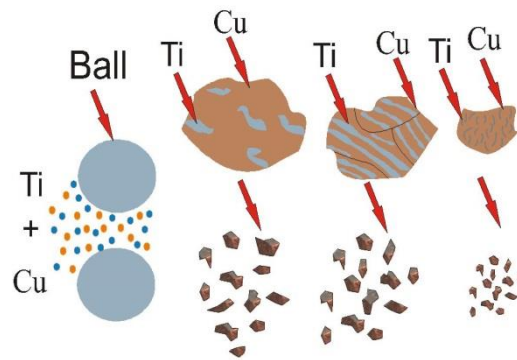
- Szkło jest to ciało stałe o amorficznej strukturze, powstające w wyniku stopienia pewnych materiałów, na przykład krzemionki (piasku kwarcowego) lub mieszaniny odpowiednio dobranych materiałów, a następnie przez odpowiednie chłodzenie materiału. Stop w stanie ciekłym nazywa się masą szklaną. Masa szklana, stygnąc zwiększa swoją lepkość, staje się ciągliwa i plastyczna, aż wreszcie nagle przechodzi w ciało stałe, twarde, sprężyste i kruche – staje się szkłem.
- Szkło metaliczne posiada strukturę amorficzną, pośrednią między stanem krystalicznym a stanem ciekłym. W szklach metalicznych również nie występuje prawidłowe rozmieszczenie przestrzenne wszystkich atomów. Szklą metaliczną wytwarza się ze stopów zawierających metale i niemetale, chłodząc ciecz w krytycznej temperaturze.
- Masywne szklą metaliczną również wytwarza się poprzez szybkie chłodzenie ciekłego stopu. Materiały te charakteryzują się tym, że posiadają wymiary rzędu milimetrów, a nie mikrometrów tak jak w zwykłych szklach metalicznych. Szklą metaliczną o grubości lub średnicy większej od 1 mm nazywane są „masywnymi”.
- Stopy amorficzne – charakteryzują się brakiem symetrii w rozmieszczeniu przestrzennym atomów, natomiast stopy nanokrystaliczne wyróżniają dwufazowość. Występuje w nich faza amorficzna z wtrąceniami fazy krystalicznej. Stopy nanokrystaliczne mogą być otrzymywane z fazy ciekłej lub gazowej. Stan dwufazowy można wytworzyć również z fazy stałej poprzez wytworzenie w niej dużej gęstości defektów podczas odkształcenia plastycznego, na przykład metodą syntezy mechanicznej.

## 2. Synteza mechaniczna

Synteza mechaniczna (Mechanical Alloying – MA) to metoda otrzymywania stopów, polegająca na mieleniu proszków o dużej czystości w wysokoenergetycznych młynach. Proces przebiega w stanie stałym i podczas jego trwania na skutek mechanicznie indukowanych reakcji zmienia się struktura wsadu. Staje się niestabilna i w zależności od uwarunkowań termodynamicznych końcowy stop może mieć charakter: roztworu stałego, fazy międzymetalicznej, mieszaniny składników, materiału amorficznego [7].

Syntezie mechanicznej mogą być poddawane: tylko proszki plastyczne, kruche lub zarówno proszki kruche i plastyczne. W przypadku, gdy obydwa główne składniki są plastyczne, na skutek zderzeń kula – proszek – kula lub kula – proszek – ścianka, proszki ulegają silnemu odkształceniu. Podczas mielenia składniki stopu nakładają się na siebie tworząc silnie rozwiniętą strukturą płytkową. Gdy oba składniki główne są kruche proces prowadzi zazwyczaj do silnego ich rozdrobnienia. Zachodzi tu również zjawisko napawania się mniejszych cząstek proszku na cząstki większe. Trzeci przypadek to mielenie mieszaniny proszków kruchego i plastycznego. W wyniku tego procesu uzyskuje się jednorodny rozkład cząstek kruchych w plastycznej osnowie [7]. Na rysunku 2 przedstawiono etapy syntezy mechanicznej proszku kruchego (tytanu) z proszkiem plastycznym (miedzią).

Proces syntezy mechanicznej przebiega zazwyczaj w atmosferze ochronnej (np. argonu czy helu), aby zapobiec utlenianiu niektórych pierwiastków [7].

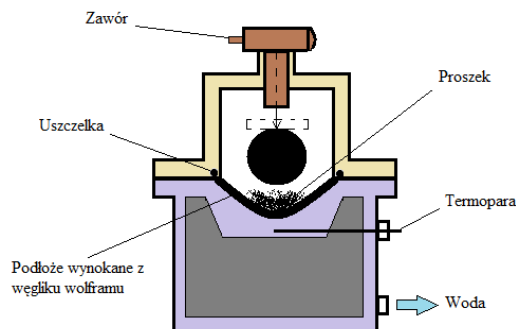


Rys. 4. Etapy syntezy mechanicznej dla elementu kruchego i ciągliwego [7]

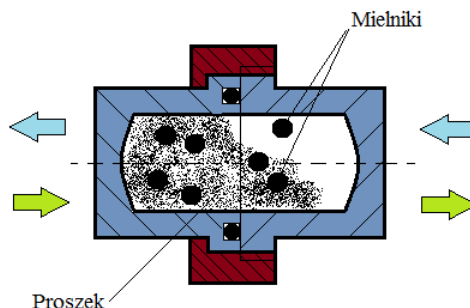
### 2.1. Rodzaje najczęściej wykorzystywanych młynków

Proces syntezy mechanicznej przeprowadza się w wielu typach młynów. Poniżej przedstawiono najczęściej stosowane rodzaje młynów [7].

- Wibracyjne – komora robocza ze stali nierdzewnej jest wypełniona mielnikami, które wprawia się w ruch drgający z częstotliwością od 17 Hz do 50 Hz (Rys. 3). Przyspieszenia w tym typie młynka przekraczają od 3 do 12 – krotnie przyspieszenie ziemskie. Energia mielenia wynika ze stosunku masy mielników do masy wsadu.
- Typu „shaker” – komora robocza i mielniki są wykonane ze stali nierdzewnej. Są one wprowadzane w ruch drgający ze stałą częstotliwością o wartości 8 Hz. Przyspieszenia kilkakrotnie przekraczają przyspieszenie ziemskie. Energia wynika ze stosunku masy mielników do masy całego wsadu. Wypełniony reaktor mocuje się w uchwycie młyna. Ruch uchwytu odbywa się wzdłuż osi poziomej, wokół której odbywa się dodatkowy ruch okrężny oraz pionowej (Rys. 4).



Rys. 5. Schemat młynka wibracyjnego [7]



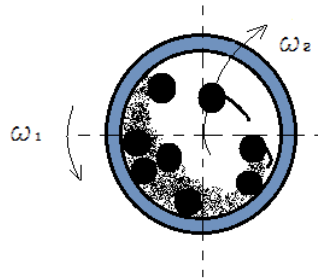
Rys. 6. Schemat młynka typu „shaker” [7]

- Grawitacyjne – młynek jest zbudowany z obrotowego cylindrycznego pojemnika wypełnionego mielnikami. Warunkiem wystąpienia mielenia jest odrywanie się mielników od ścianki młyna (Rys. 5).



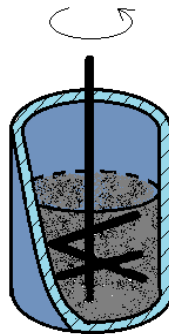
Rys. 7. Schemat młynka grawitacyjnego [7]

- Planetarne – cylindryczny pojemnik wraz z mielnikami ze stali nierdzewnej i mielonym materiałem obraca się wokół własnej osi i jednocześnie obraca się po okręgu w kierunku przeciwnym (Rys. 6).



Rys. 8. Schemat młynka planetarnego [7]

- Typu „attritor” – młynek składa się z pojemnika wypełnionego mielnikami oraz rozdrabnianym materiałem. Obracający się wał, zaopatrzony w poprzeczne ramiona, obraca mielniki, rozdrabniając materiał (Rys. 7).



Rys. 9. Schemat młynka typu „attritor” [7]

- Młynek typu ASI Uni-ball – w tym typie młynka zastosowano uniwersalne rozwiązanie techniczne. Zmiana energii procesu występuje przez zmianą położenia magnesów. Ruch mielników jest powodowany przez zewnętrzne pole magnetyczne wytwarzane przez magnesy.

Biorąc pod uwagę zasadę działania różnego rodzaju młynków, można zaobserwować różne typy reakcji amorfizacji tych samych materiałów zmielonych, dzięki zastosowaniu odrębnych technologii. Właściwości fizykochemiczne i wytrzymałościowe produktów mechanicznej syntezy zależą od warunków procesu (rodzaj młynka, temperatura i atmosfery mielenia) oraz od parametrów, takich jak: stopień wypełnienia pojemnika, wielkość i materiał mielników czy stosunek masy mielników do masy proszku [7].

## 2.2. Parametry procesu

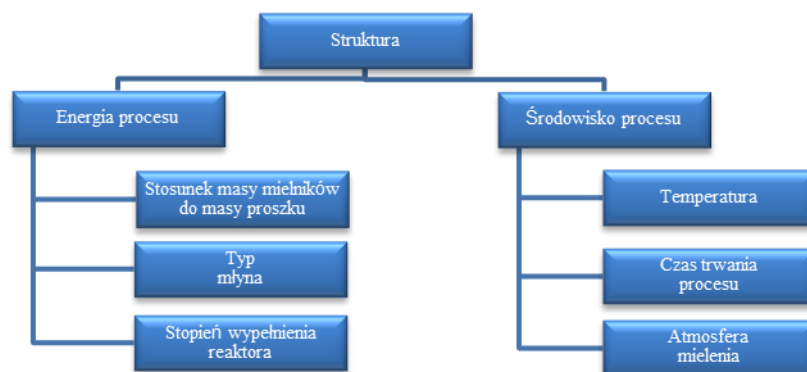
Mechaniczna synteza pozwala obejść ograniczenia szybkości przemian fazowych związanych z niewielką szybkością dyfuzji w metalach, w temperaturze procesu (rzędu kilkudziesięciu stopni Celsjusza). Występuje kilka czynników, które nasilają procesy dyfuzyjne. Pierwszym z nich jest powierzchnia kontaktu, na której zachodzi dyfuzja. Rośnie ona w związku z tworzeniem się struktury płytkowej. Kolejny istotny czynnik stanowi temperatura. Swobodny wzrost lokalnej lub średniej temperatury w młynku, nie jest parametrem procesu, ale stanowi skutek zastosowania konkretnych parametrów. Zmiana temperatury zmienia szybkość dyfuzji oraz wpływa na kinetykę procesów zdrowienia i rekryształizacji dynamicznej odkształconych ziaren. Wpływ na



zwiększenie temperatury mają takie parametry jak: wielkość reaktora, szybkość obrotowa młynka, energia kinetyczna kul. Lokalny wzrost temperatury jest zależny od przewodności cieplnej materiału, która decyduje o intensywności odprowadzania ciepła z miejsca zderzenia. Trzecim parametrem syntezy mechanicznej jest stopień wypełnienia pojemnika. Za duża jak i za mała liczba młynków powoduje, że proces jest mniej efektywny. Stosunek masy kul do masy proszku również zmienia warunki energetyczne w młynku. Zmniejszenie tego stosunku powoduje wydłużenie czasu mielenia potrzebnego do osiągnięcia założonego celu. Zwiększenie tej zależności powoduje natomiast szybsze rozdrobnienie materiału. Najważniejszym czynnikiem podczas przeprowadzania syntezy mechanicznej jest atmosfera. Środowisko ma duży wpływ na własności materiału końcowego, dlatego proces przeprowadza się zazwyczaj w atmosferze ochronnej, aby zapobiec utlenianiu się materiału. Środowisko wpływa również na łączenie się cząstek proszku, między sobą oraz z elementami reaktora [7].

Bardzo ważnym problemem podczas procesu mechanicznej syntezy jest nadmierne osadzanie się materiału na ściankach reaktora oraz na kulach. Stosowanie niewielkich ilości metanolu, heksanu czy etanolu zapobiega zjawisku adhezji pomiędzy materiałem wsadu, a materiałem reaktora. Stosowanie takich środków ma znikomy wpływ na końcowe produkty mielenia, a ogranicza osadzanie się niechcianych cząstek na kulach i ściankach oraz zapobiega przed ich erozją [7].

Materiał, z którego wykonane są kule (mielniki), wpływa na zanieczyszczenie wsadu. Zastosowanie kul z materiałów ceramicznych powoduje duże zanieczyszczenie wynikające z kruszenia się obijanego mielnika. Różne przewodnictwo cieplne materiałów, z których wykonane są kule również oddziałuje na proces syntezy mechanicznej, a mianowicie, może wpływać na krystalizację fazy amorficznej, procesy zdrowienia czy rekrytalizację. Przewodność cieplna decyduje o tym, jak długo proszek jest utrzymywany w podwyższonej temperaturze. Stwierdzono, że najlepszym materiałem na mielniki i pojemniki w większości przypadków jest stal nierdzewna [7]. Zbiór najważniejszych parametrów syntezy mechanicznej przedstawia rysunek 8.

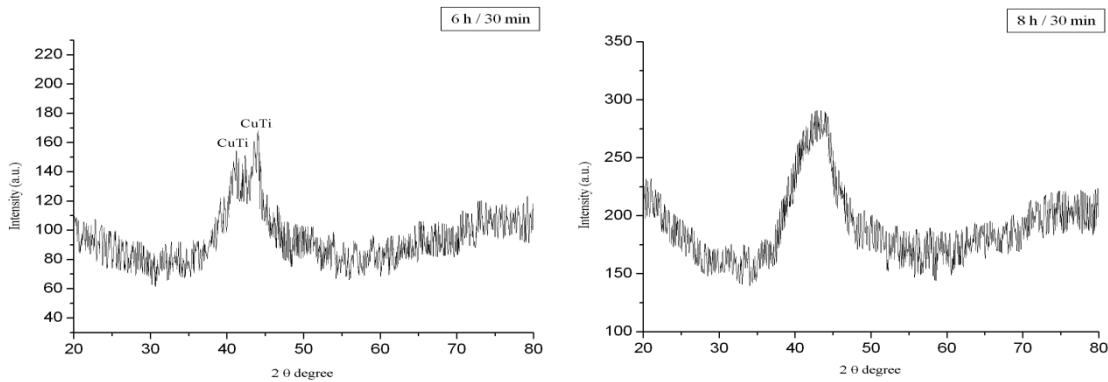
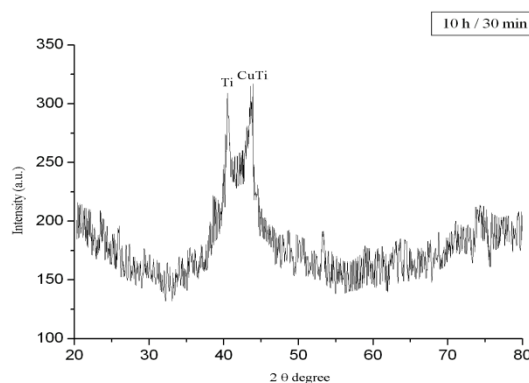


Rys. 10. Parametry procesu syntezy mechanicznej [7]

### 3. Synteza mechaniczna stopu $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$

W celu wytworzenia materiału do badań użyto materiałów wyjściowy w postaci proszków metali o czystości 99,99 % i uziarnieniu 325 mesh (44  $\mu\text{m}$ ). Badania przeprowadzono na stopie nanokrystalicznym oraz amorficznym o następującym składzie atomowym  $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ .

Po naważeniu odpowiedniej ilości składników stopu  $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$  wsypano przygotowany wsad tj. 8 g do reaktora. Dysponowano trzema sztukami reaktorów. Reaktory wraz z mielnikami zostały wykonane ze stali nierdzewnej. Liczba kulek w pojemnikach wynosiła 7 sztuk. Masy poszczególnych kul różniły się nieznacznie pomiędzy sobą. Stosunek masy wsadu do masy mielników wynosił około 1:5, czyli 8 gram wsadu, na około 40 gram kulek. Syntezę mechaniczną przeprowadzono w atmosferze argonu w młynie SPEX 8000 typu „shaker”. Zastosowano trzy różne czasy mielenia: 6 h, 8 h oraz 10 h. W wyniku analizy rentgenowskiej otrzymano poniższe dyfraktogramy (Rys. 9 – 10). Stwierdzono, że strukturę amorficzną proszku otrzymano po 8 h mielenia z zastosowaniem 10 min przerwy. Po 6 h oraz 10 h mielenia w strukturze stopów występowały fazy: CuTi oraz czysty Ti.


 Rys. 11. Dyfraktogram rentgenowski proszku  $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$  otrzymany po a) 6 h, b) 8 h syntezy mechanicznej

 Rys. 12. Dyfraktogram rentgenowski proszku  $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$  otrzymany po 10 h syntezy mechanicznej

#### 4. Szklą metaliczne na osnowie magnezu

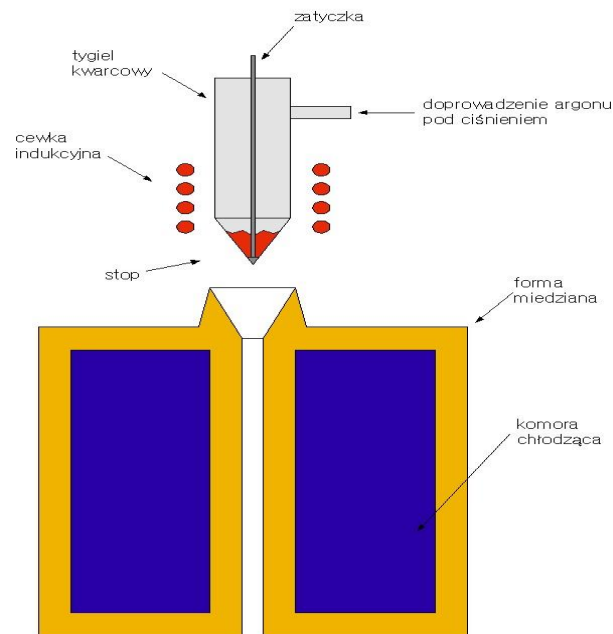
Szklą metaliczne na osnowie magnezu posiadają duży potencjał jako materiał inżynierski. Do chwili obecnej szklą metaliczne na osnowie magnezu uzyskano tylko w kilku układach równowagi fazowej: Mg-Cu-Y, Mg-Cu-Gd, Mg-Zn-Ca, Mg-Ni-Y. Stopy magnezu ze względu na wysoką możliwość recyklingu są przyjazne środowisku, co sprawia, że traktowane są, jako jedne z najbardziej obiecujących trwałych materiałów. Większość urządzeń elektronicznych nieuchronnie ma kontakt z ludzką skórą. Ludzki pot może powodować korozję stopów magnezu. W zależności od udziału masowego pierwiastków stopowych takich jak wapń, magnez i cynk można uzyskiwać maksymalną grubość odlewanej stopu o strukturze amorficznej, a także temperaturę zeszklenia i czas biodegradacji stopu. Powyższe własności korzystnie wpływają na odporność korozyjną i własności mechaniczne, dzięki temu szklą metaliczne na osnowie Mg-Ca znalazły zastosowanie w medycynie jako materiał na narzędzia chirurgiczne oraz implanty medyczne. Współczesne biomateriały metalowe używane do produkcji implantów medycznych, obejmują stopy ( tytanu, niklu, kobaltu) oraz stale odporne na korozję [8].

Wśród masywnych szkieł metalicznych o różnych składach pierwiastków, stopy amorficzne na osnowie magnezu wydają się być bardzo obiecujące ze względu na ich własności mechaniczne. Stopy Mg-Cu-Y posiadają wysoką zdolność do zeszklenia, która umożliwia wytworzenie masywnych amorficznych prętów o średnicy do 7 mm metodą odlewania ciśnieniowego. Wśród dużej liczby stopów amorficznych opartych na magnezie sporą uwagę przyciągnęły stopy o zawartości magnezu wynoszącej w granicach 60%. Własności krystalizacyjne oraz mechaniczne masywnego szkła metalicznego  $\text{Mg}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Y}_{10}$  zostały zbadane za pomocą kalymetrii skaningowej oraz statycznej próby twardości. Plastyczność w niskiej temperaturze powyższego stopu można poprawić poprzez częściową rekrytalizację uzyskując w ten sposób bardzo drobną frakcję

krystaliczną w strukturze amorficznej. Wniosek ten został wysunięty po dwuetapowej krystalizacji przeprowadzonej po procesie odlewania ciśnieniowego ciekłego stopu do miedzianej formy [9].

### 5. Wytwarzanie szkieł metalicznych

Najczęściej stosowaną metodą do wytwarzania masywnych szkieł metalicznych jest odlewanie ciśnieniowe do formy miedzianej (Rys. 11).

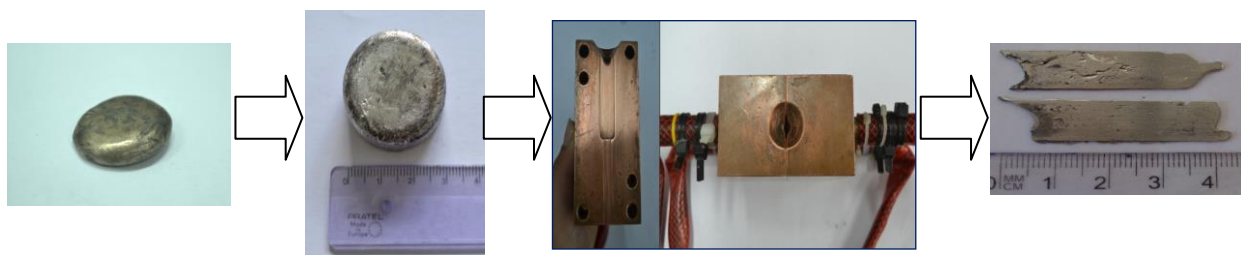


Rys. 11 Schemat odlewania ciśnieniowego do formy miedzianej [5].

Stop wstępny znajduje się w kwarcowym tyglu, który zostaje umieszczony w środku cewki pieca indukcyjnego tuż nad otworem wlotu do formy odlewniczej. Po uzyskaniu cieczy metalicznej zostaje zwolniona zatyczka wewnątrz tygla i pod wpływem ciśnienia argonu następuje wstrzyknięcie cieczy do formy. Przez specjalne kanały chłodzące w formie odbywa się przepływ wody, która odprowadza ciepło od formy. Dzięki takiemu rozwiązaniu można utrzymać ciecz metaliczną w wysokiej temperaturze do ostatniej chwili przed odlaniem, co pozwala na uzyskanie dużych szybkości chłodzenia z pominięciem fazy krystalizacji [5].

### 6. Wytworzenie szkła metalicznego $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$

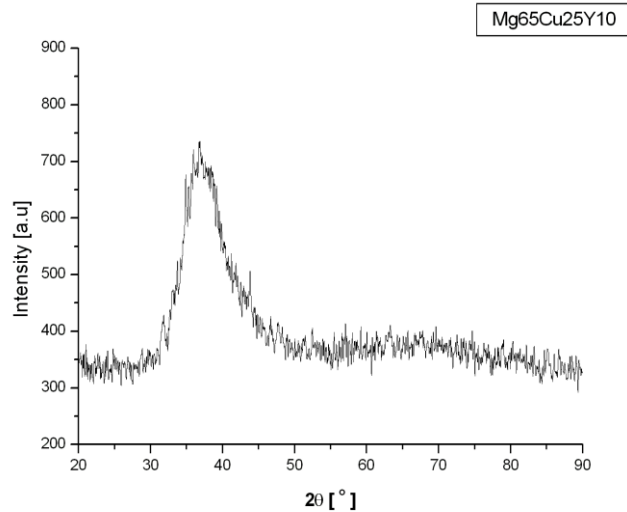
Uzyskanie stopu  $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$  składa się z dwóch etapów. Pierwszy etap to przygotowanie Cu (99,95%) i Y (99,99%), a następnie topienie w tyglu ceramicznym metodą topienia indukcyjnego w atmosferze argonu. Kolejno otrzymany brąz itrowy Cu-Y przetapiamy wraz z Mg (99,99%) w tyglu ceramicznym w piecu oporowym w atmosferze argonu. Przedstawione próbki w postaci płytek zostały otrzymane metodą odlewania ciśnieniowego do formy miedzianej (Rys. 12).



Rys. 12 Etapy wytwarzania szkła metalicznego  $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$  w postaci płytek.

Analiza struktury próbki przeprowadzona została za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego (XRD). Linie dyfrakcyjne rejestrowane były poprzez skanowanie krok po kroku zakresie od  $20^\circ$  do  $90^\circ$  dla płytek.

Analiza rentgenowskich badań dyfrakcyjnych wskazuje, że płytka o szerokości 10 mm i grubości 1 mm jest amorficzna.



Rys. 13 Dyfraktogram rentgenowski szkła metalicznego  $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$  w postaci płytki.

Dyfraktogram przedstawia szerokie rozmyte widmo pomiędzy  $30-50^\circ$  charakterystyczne dla struktury amorficznej stopów magnezu.

## 7. Podsumowanie

W artykule została przedstawiona krótka charakterystyka materiału amorficznego, oraz masywnych szkieł metalicznych na osnowie magnezu. Zostały przedstawione metody wytwarzania materiałów amorficznych, takich jak mechaniczna synteza i odlewanie ciśnieniowe do formy miedzianej. Wybrany do badań stop  $Cu_{50}Ti_{50}$  po różnych czasach mielenia: 6h, 8h oraz 10h został zbadany metodą analizy rentgenowskiej XRD, która potwierdziła, że otrzymany materiał jest amorficzny. Wybrane do badań szkło metaliczne  $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$  w postaci płytki w stanie bezpośrednio po odlaniu posiadało strukturę amorficzną, co wykazał wynik analizy rentgenowskiej XRD.

## Literatura

1. Dobrzański L. A., Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, 2006.
2. Brzózka K., Badanie struktury i właściwości stopów amorficznych i nanokrystalicznych na bazie żelaza metodą spektrometrii mössbauerowskiej, wydanie I, wydawca Politechnika Radomska, Radom 2003.
3. Nowotny W., Technologia szkła, Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1975.
4. Dobrzański L. A., Podstawy kształtowania struktury i własności materiałów metalowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2007.
5. Suryanarayana C., Inoue A., Bulk metallic glasses, CRC Press, 2011.
6. Zbrozczyk J., Amorficzne i nanokrystaliczne stopy żelaza, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007.
7. Jurczyk M., Mechaniczna Synteza, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2003.
8. Cyba S., Babilas R., Masywne szkła metaliczne na osnowie wapnia stosowane na implanty medyczne, Sokół, Gliwice 2014.
9. Men H., Hu Z.Q., Xu J., Bulk metallic glass formation in the Mg–Cu–Zn–Y system, Scripta Materialia 46, 2002, s. 699-703.



**WPLYW LEPKOŚCI ROZTWORU NA ŚREDNICĘ WŁÓKIEN Z POLITLENKU ETYLENU  
OTRZYMYWANYCH METODĄ ELEKTROPRZĘDZENIA**

Autorzy: Monika Karoń, Liwia Sozańska

Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Leszek A. Dobrzański m. dr h.c.

Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

Wydział Mechaniczny Technologiczny

Politechnika Śląska

e-mail: monika.karon@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** Politlenek etylenu, mikrowłókna, nanostruktura, wiskozymetr, elektroprzędzenie.

**Streszczenie:**

W pracy zbadano wpływ wybranych parametrów procesu elektroprzędzenia na własności włókien politlenku etylenu. Jako rozpuszczalniki wytypowano metanol, dimetylosulfotlenek, wodę oraz chloroform. Przygotowano roztwory o stężeniu 7%. Roztwory wymieszano na mieszadło magnetycznym oraz zbadano ich lepkość wiskozymetrem rotacyjnym. Podczas procesu wytwarzania włókien zmieniano odległość dyszy od kolektora oraz prędkość podawania roztworu. Morfologię włókien zbadano w skaningowym mikroskopie elektronowym, określano wielkość średnicy włókien, statystyczne opracowanie wyników pozwoliło na opracowanie histogramu rozkładu zmierzonych średnic.

**INFLUENCE OF VISCOSITY SOLUTION IN DIAMETER OF POLYETHYLENE OXIDE FIBERS  
MADE BY ELECTROSPINNING**

**keywords:** Polyethylene oxide, microfibers, nanostructure, viscosimeter, electrospinning.



## 1. Wstęp

Nanotechnologia jest interdyscyplinarną dziedziną nauki łączącą mechanikę, chemię, fizykę, elektronikę oraz inżynierię materiałową. Termin nanotechnologia został po raz pierwszy użyty w połowie lat osiemdziesiątych przez Erica Drexlera. Za ojca tej dziedziny uznaje się Richarda P. Feynmana, który w roku 1959 wygłosił swój wizjonerski wykład zatytułowany „*There's Plenty Room at the Bottom*” [1]. Feynman przedstawił wówczas koncepcję miniaturyzacji zastanawiając się, co należałoby zrobić, aby zmieścić dwudziestoczerotomową encyklopedię w łepku od szpilki. Termin nanotechnologia wiąże się z wytwarzaniem elementów o rozmiarach w przedziale 0.1 – 100 nm. [2].

## 2. Nanowłókna

Nanowłókna to włókna o bardzo małych średnicach wyrażonych w nanometrach, które charakteryzują się znaczną długością i niewielkim przekrojem poprzecznym. Najczęściej średnica wynosi poniżej 100 nm, a stosunek średnicy do długości wynosi co najmniej 1:100. Porównując, grubość nanowłókna jest około 80000 razy mniejsza od grubości ludzkiego włosa. Nanowłókna polimerowe można wytwarzać wieloma metodami. Do najważniejszych technik zalicza się: elektroprzędzenie, syntezę według szablonu, rozdzielanie faz, samoorganizację molekularną oraz ciągnięcie. Istnieje kilka rodzajów nanowłókien, różniące się od siebie budową morfologiczną. Wyróżniamy:

- Włókna z koralikami- powstałe przy małej lepkości roztworu, podczas zwiększania lepkości koraliki zmieniają swój kształt z bardziej kulistych (sferycznych) do wrzecionowatych [3].
- Nanowłókna porowate- uzyskuje się je w środowisku o podwyższonej wilgotności, wielkość ich porów mieści się w przedziale od kilkudziesięciu nanometrów do jednego mikrometra. Wymiary te są zależne od zastosowanych rozpuszczalników oraz polimerów, parametrów procesu [4].
- Nanowłókna płaskie- powstawanie tych włókien ma bezpośredni związek z prędkością parowania rozpuszczalnika, gdy następuje wzrost lepkości roztworu wodne rozpuszczalniki parują wolniej, a nawilżone włókna stają się wstążkowate, podczas gdy nastąpi zderzenie z kolektorem [5].
- Nanowłókna wydrążone- proces wytwarzania takich włókien składa się z trzech etapów, pierwszym z nich jest elektroprzędzenie, następnym chemiczne osadzenie z fazy gazowej powłoki na powstałe włókno. Kolejnym etapem jest usuwanie rdzenia powstałego materiału dzięki wyżarzaniu wewnętrznemu, prawidłowo powstałym włóknem jest takie, które po usunięciu rdzenia zachowuje kształt, poprzez prawidłowe uformowanie warstwy zewnętrznej [6]. Nanowłókna wydrążone można również uzyskać poprzez przędzenie ukierunkowane współosiowo, jest to metoda składająca się z jednego etapu [7].
- Nanowłókna rozgałęzione- powstają w wyniku zmiany parametrów równowagi występującymi pomiędzy siłami elektrycznymi, a napięciem powierzchniowym. Włókna powstają z odrębnych od strumienia głównego mniejszych strumieni [5].
- Nanowłókna o różnej kompozycji- można je wytwarzać na dwa sposoby elektroprzędzenia, jednym z nich jest elektroprzędzenie współosiowe [8], a drugim jednoczesne elektroprzędzenie dwóch roztworów, gdzie kontakt ze sobą mają dopiero na końcu dyszy, należy dobrać optymalne parametry tej metody, aby podczas procesu formował się jeden strumień [9].
- Nanowłókna ukierunkowane- powstawanie takich włókien jest możliwe podczas zastosowania specjalnego kolektora obrotowego. Nanowłókna układają się podczas procesu zgonie z kierunkiem jego obrotu [10].

## 3. Zastosowane metody badawcze

### 3.1. Wiskozymetr rotacyjny

Wiskozymetr inaczej lepkościomierz jest to urządzenie badawcze, służące do pomiaru lepkości badanej substancji. Ze zjawiskiem lepkości mamy do czynienia, gdy ciecz zostaje wprawiona w ruch. Atomy i cząsteczki danej substancji płynu oddziałują między sobą. Gdy płyn przepływa, dochodzi w nim do tzw. tarcia wewnętrznego. O ile w przypadku ciał stałych siły tarcia działają wyłącznie na ich powierzchni, o tyle dla cieczy – oddziaływanie takie ma miejsce w całej ich objętości. Wskutek tarcia występującego między cząsteczkami

cieczy, poruszająca się cząsteczka pociąga za sobą sąsiadujące cząsteczki tym silniej, im większa jest siła lepkości. Te cząsteczki pociągają następne itd. Każda następna warstwa porusza się jednak nieco wolniej, tym wolniej, im mniejsza lepkość cieczy. Lepkość danej cieczy jest miarą jej tarcia wewnętrznego. Materiał naczynia nie ma wpływu na lepkość, ponieważ ich powierzchnie są stale pokryte warstewkami cieczy. Tarcie występuje, zatem tylko między cząsteczkami cieczy [11].

Podstawowymi częściami wiskozymetru są wewnętrzny oraz zewnętrzny walec, przestrzeń między nimi jest wypełniona badaną cieczą. Walec wewnętrzny posiada na końcu szpulkę, z której wychodzi nić przechodząca przez bloczek zakończony odważnikiem o danej masie. Po uruchomieniu procesu odważnik porusza się ruchem przyspieszonym, co powoduje ruch obrotowy przyspieszony walca wewnętrznego. Po danym czasie walec wewnętrzny porusza się ruchem obrotowym jednostajnym, a odważnik jednostajnym prostoliniowym, wtedy ustala się stan równowagi [11]. Na rysunku 1 przedstawiono lepkościomierz rotacyjny firmy Fungilab znajdujący się w laboratorium LANAMATE wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej.



Rys. 1. Lepkościomierz rotacyjny firmy Fungilab.

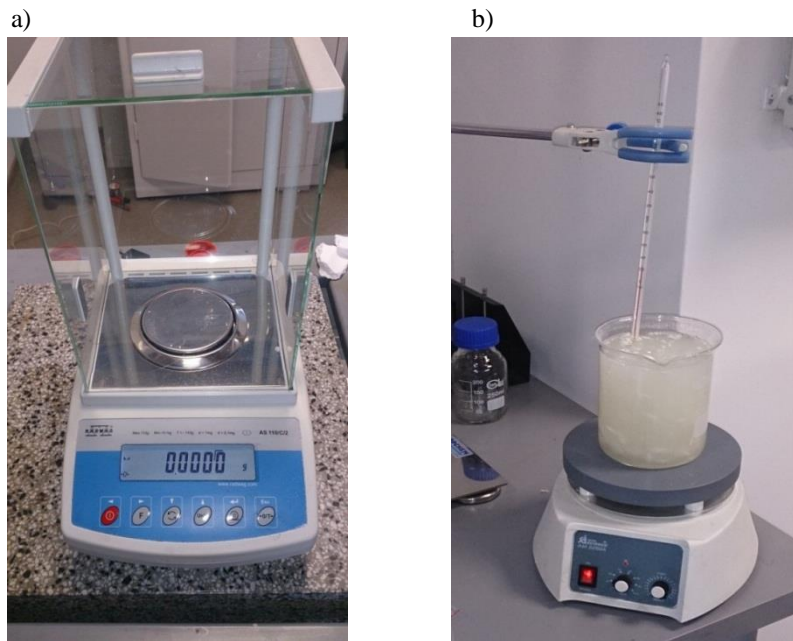
### 3.2. Skaningowy mikroskop elektronowy

Obserwowane w SEM obrazy pochodzą z powierzchni przedmiotu badanego. W tym mikroskopie do tworzenia wiązki elektronowej stosowane jest działo elektronowe zbudowane z włókna wolframowego. Można stosować różnego rodzaju techniki obserwacji przy użyciu SEM najczęściej z wykorzystaniem:

- elektronów wtórnych SE (*ang. secondary electron*)- w tej metodzie wykorzystuje się efekt kontrastu cieniowania, który polega na tym, że detektor ET (Everharta- Thornleya) zbiera większość elektronów wtórnych co daje odwzorowanie na obrazie w postaci nierówności obecnych na powierzchni próbki- obszary te wydają się jaśniejsze. Ważnym pojęciem towarzyszącym tej metodzie jest tzw. kontrast krawędziowy- objawia się tym że obwód sferycznej cząstki jest jaśniejszy niż jej środek z powodu wzrostu emisji elektronów wtórnych ze zwiększonego natężenia pola.
- elektronów wstecznie rozproszonych BSE (*ang. back scattered electron*) - wykorzystywany jest detektor o dużym polu powierzchni. Zdolność rozdzielcza jest znacznie mniejsza niż w przypadku używania obrazu powstałego z wykorzystaniem elektronów wtórnych[12].

### 3.3. Materiał do badań

W celu optymalizacji procesu elektroprzędzenia z roztworu podjęto próby wytworzenia nanowłókien z polimeru PEO w różnych rozpuszczalnikach, a następnie zbadano wpływ na własności oraz strukturę. Odważono na wadze laboratoryjnej odpowiednią ilość proszkowego polimeru, tak aby jego zawartość w rozpuszczalnikach wynosiła 7%. Następnie w celu uzyskania jednolitego roztworu, użyto mieszadła magnetycznego.



Rys. 2. Urządzenia laboratoryjne: a- elektroniczna waga laboratoryjna, b- mieszadło magnetyczne

### 4. Wyniki badań

Parametry procesu otrzymywania nanowłókien polimerowych z roztworu wodnego podano w tabeli 1, roztwór został umieszczony w podajnikach urządzenia do elektroprzędzenia.

Tabela 1. Parametry procesu elektroprzędzenia roztworu PEO 7% w H<sub>2</sub>O.

L.p	Dystans [cm]	Napięcie [kV]	Przeptyw [ml/h]
1	15	7	0,5 0,7 0,9
2	20	7	0,5 0,7 0,9
3	25	7	0,5 0,7 0,9

Parametrami zmiennymi podczas procesu były: dystans pomiędzy końcówką dyszy, a kolektorem oraz szybkość podawania roztworu. Włókna osadzały się na wcześniej przygotowanych ponumerowanych odcinkach foli aluminiowej, w celu ułatwienia ich transportu oraz zobrazowania, czas wykonania jednej próbki to 15min.

Kolejno Otrzymywano mikro i nanowłókna z roztworu PEO z DMSO (dimetylosulfotleneku) i chloroformu. Następnie roztwór umieszczono w podajnikach urządzenia do elektroprzędzenia oraz ustawiono parametry procesu podane w tabeli 2.

Tabela 2. Parametry procesu elektroprzędzenia roztworu PEO 7% w DMSO i CH<sub>3</sub>Cl

L.p.	Dystans [cm]	Napięcie [kV]	Przeptyw [ml/h]
1	15	7	0,3 0,5
2	20	7	0,3 0,5
3	20	7	0,3 0,9
4	25	12	0,3 0,9

Czas wykonywania jednej próbki wynosił 15 min.

Następnie otrzymywano mikro i nanowłókna z roztworu PEO z metanolem i chloroformem, parametry procesu tworzenia próbek zamieszczono w tabeli 3.

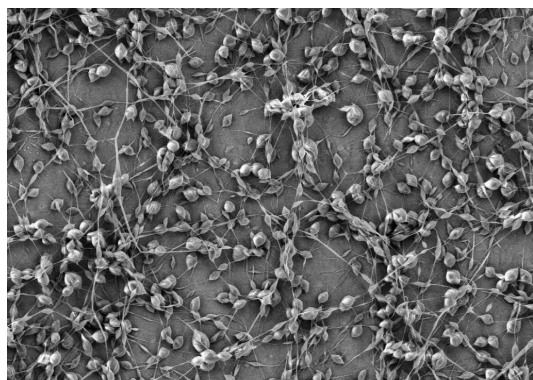
**Tabela 3.** Parametry procesu elektropzędzenia roztworu PEO 7% w  $\text{CH}_3\text{OH}$  i  $\text{CH}_2\text{Cl}$

L.p.	Dystans [cm]	Napięcie [kV]	Przepływ [ml/h]
1	15	7	0,5 0,7 0,9
4	20	7	0,7 0,9 1,1
7	25	7	0,7 0,9 1,1

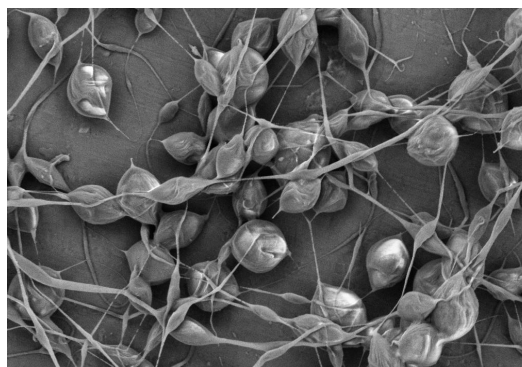
### 5. Analiza wyników badań

W celu umożliwienia obserwacji w SEM na powstałe struktury nałożono warstwę złota w napylarce próżniowej, co jest konieczne podczas badania materiałów nieprzewodzących. Obrazy mikroskopowe w skaningowym mikroskopie elektronowym wykonane w technice SE (elektronów wtórnych), przy napięciu przyspieszającym 3kV oraz dystansie roboczym 12mm. Rysunki 3,4, przedstawiają morfologię badanych nanowłókien.

a)

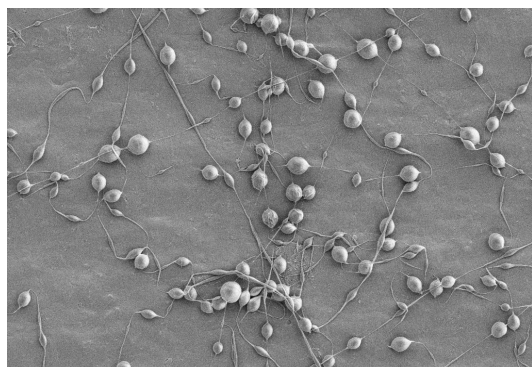


b)

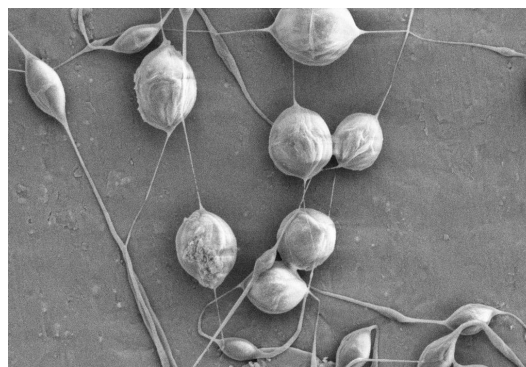


**Rys. 3.** Włókna z roztworu 7% PEO w  $\text{H}_2\text{O}$ .- włókna z koralikami: a- pow. 5000x, b- pow. 20000x.

a)



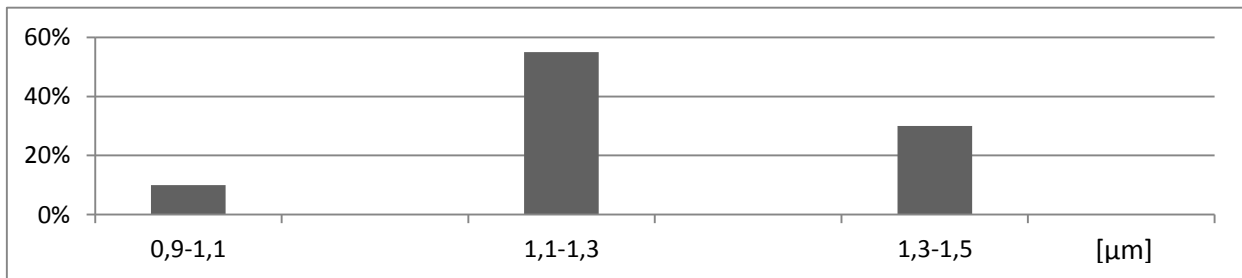
b)



**Rys. 4.** Włókna z roztworu 7% PEO w  $\text{H}_2\text{O}$ .- włókna z koralikami: a- pow. 5000x, b- pow. 20000x.

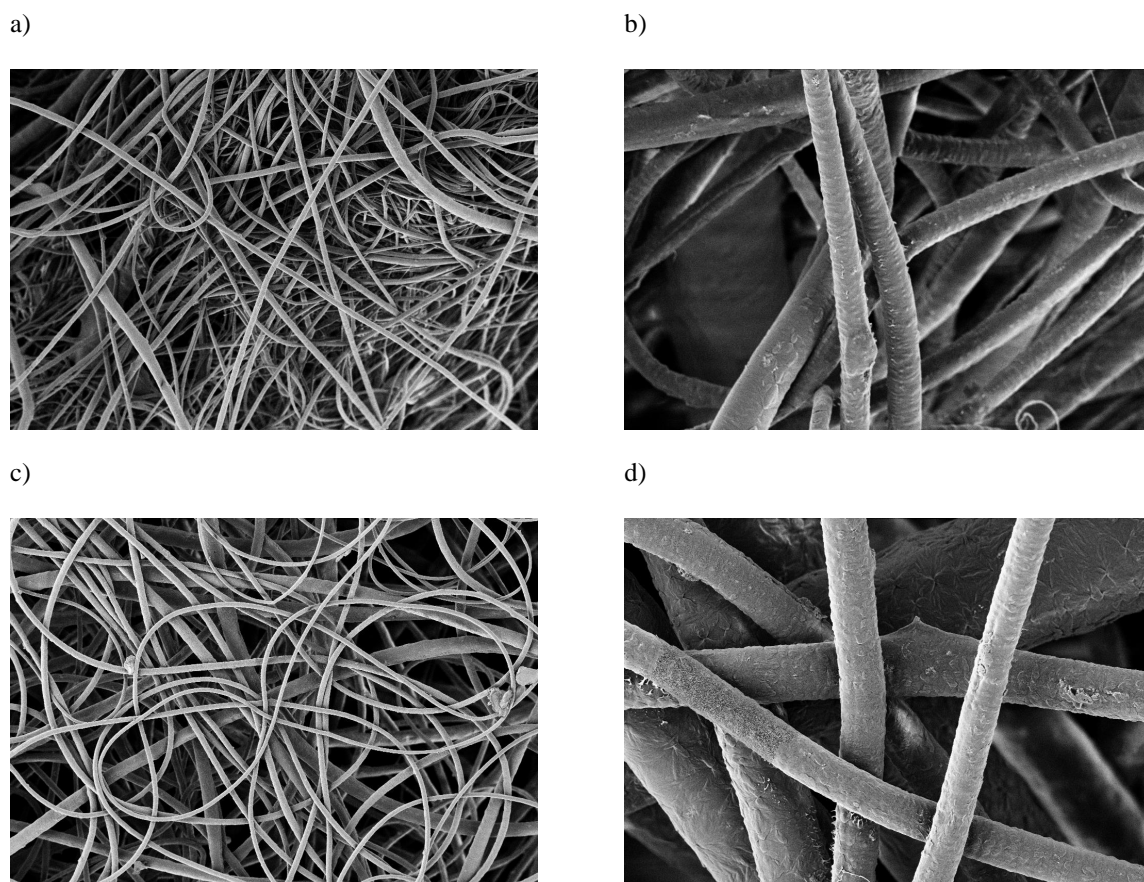
Rysunek 5 jest to histogram przedstawiający procentowy rozkład średniej wielkości koralików w badanym materiale.





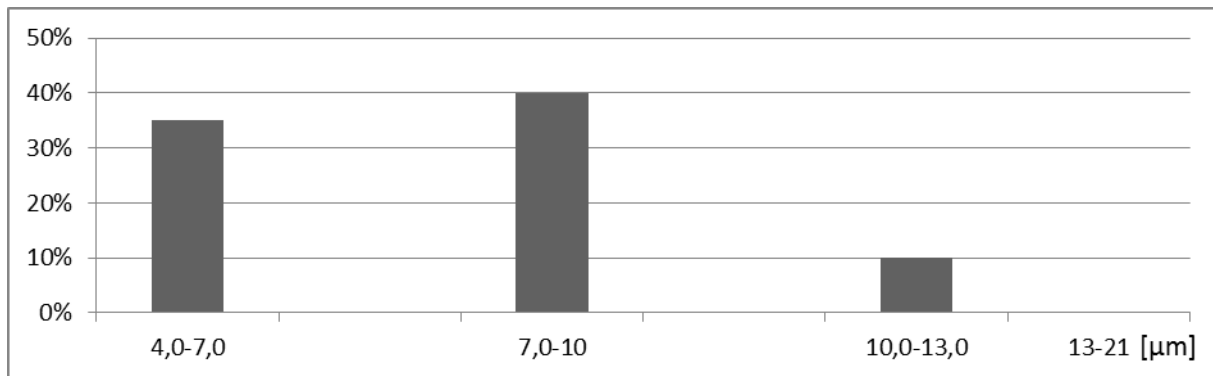
Rys. 5. Histogram rozkładu średnic koralików PEO w H<sub>2</sub>O

Po pewnym czasie zauważono, że została przerwana ciągłość procesu, dlatego zwiększono napięcie do 12kV. Zaobserwowano również przepływ jedynie centralną częścią dyszy, po bokach rozpuszczalnik zaczął odparowywać i osadzać się na jej ściankach. Rysunek 6 przedstawia obrazy wybranych próbek.

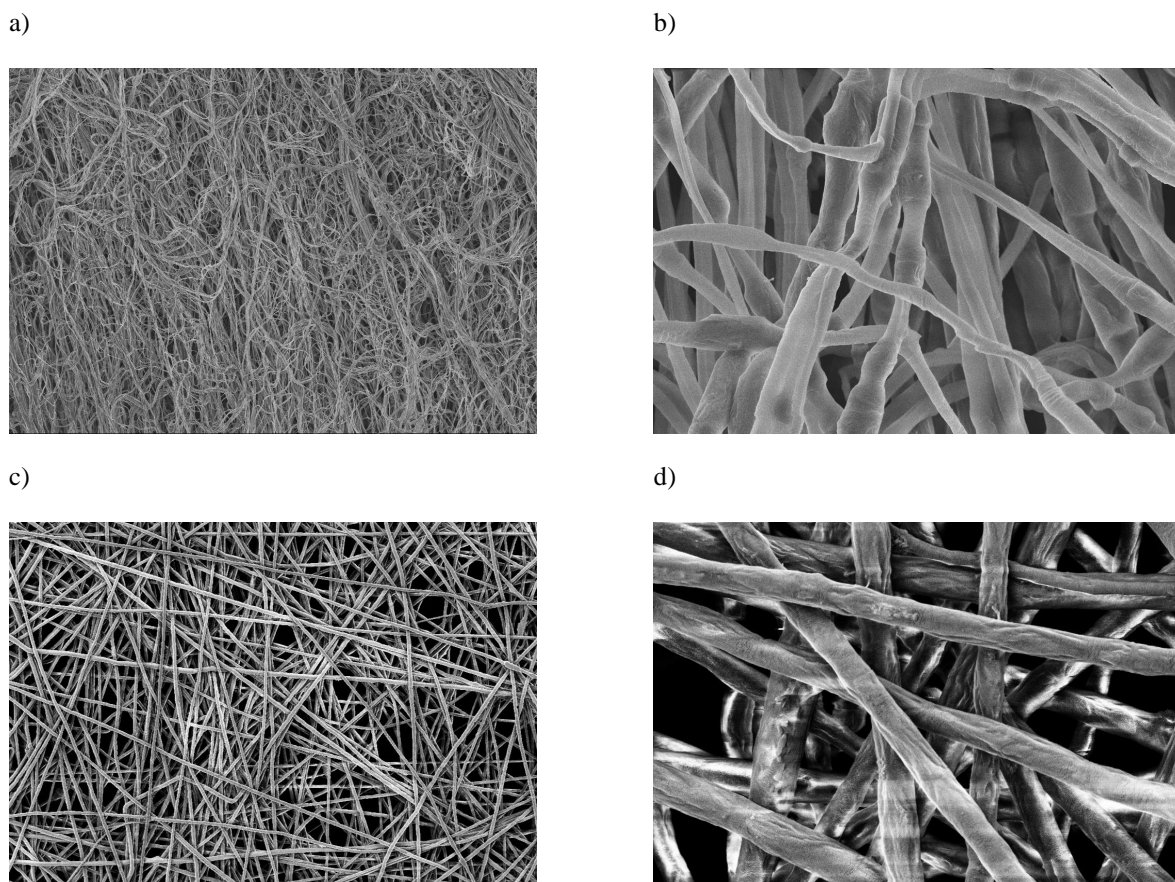


Rys. 6. Włókna z roztworu PEO w DMSO oraz chloroformie zdjęcia z mikroskopu SEM mikrowłókna: a- pow. 500x próbka 1, b- pow. 5000x próbka1, c- pow. 500x próbka 5, d- pow. 5000x próbka 5.



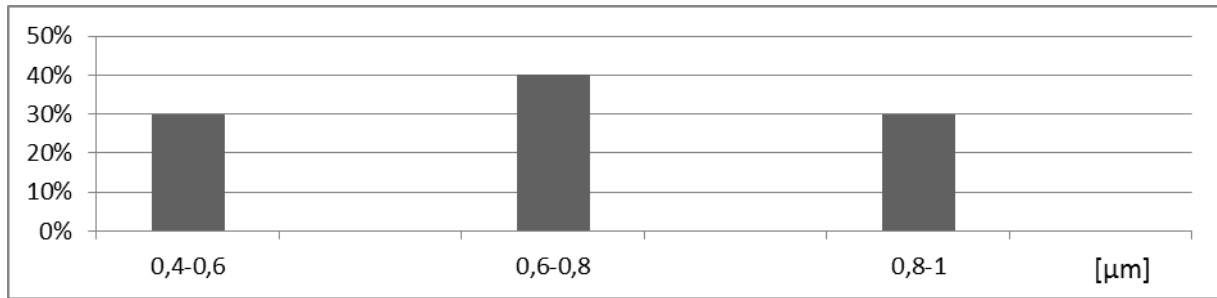


Rys. 7. Histogram rozkładu średnic włókien z roztworu PEO w DMSO



Rys. 8. Włókna z roztworu PEO z chloroformem i metanolem zdjęcia z mikroskopu SEM mikrowłókna: a- pow. 1000x próbka 5, b- pow. 20000x próbka 1, c- pow. 2000x próbka 5, d- pow. 20000x próbka 9.

Zdjęcia zostały zrobione korzystając z dwóch metod rysunek 8a,b zostały wykonane in lens przy dystansie 6 mm i EHT 5kV, a zdjęcia z rysunku 8c,d przy użyciu elektronów wtórnych z dystansu 17mm oraz EHT 3kV.



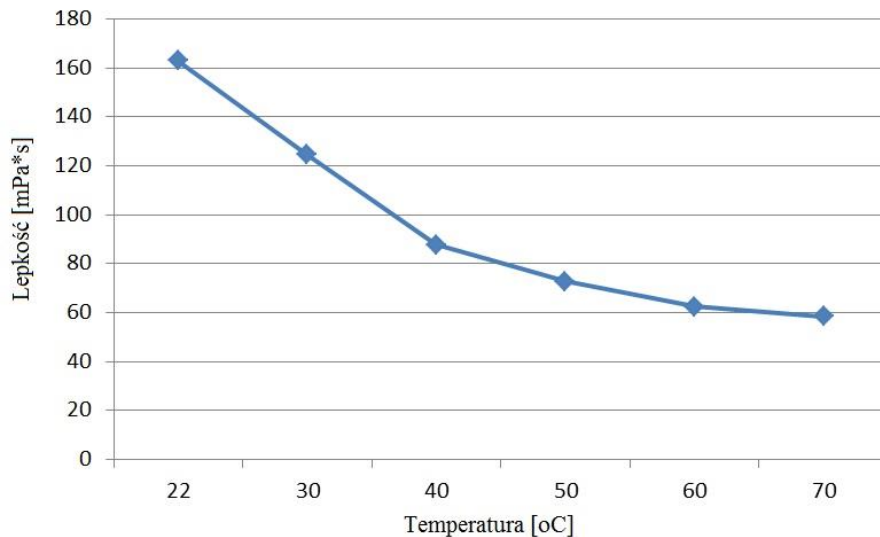
Otrzymany roztwór poddano pomiarowi lepkości na wiskozymetrze rotacyjnym w sześciu zakresach temperaturowych oraz o różnych prędkościach obrotu mieszadła dobranych na podstawie obserwacji, wyniki uśredniono. Użyto mieszadła typu L1, czas jednego pomiaru to 10s. Tabela 1 przedstawia uzyskane wyniki pomiaru lepkości roztworu polimeru PEO w wodzie.

**Tabela 1.** Własności reologiczne roztworu polimeru PEO.

Temperatura [°C]	Lepkość [mPa*s]
22	163
30	124
40	88
50	72
60	62
70	58

Na wykresie 6 przedstawiono zależność temperatury od wartości lepkości. Zauważono, że istnieje korelacja pomiędzy tymi parametrami. Im wyższa temperatura tym niższy jest współczynnik lepkości.

**Wykres 4.** Zależność wartości reologicznych do temperatury roztworu PEO w wodzie.



**Porównanie lepkości roztworów:**

Użyto wrzeciona typu TL5, czas jednego pomiaru to 10s, wyniki uśredniono.

**Tabela 5.** Porównanie lepkości użytych roztworów.

	Lepkość [mPa*s]
PEO w DMSO i chloroformie	282
PEO w metanolu i chloroformie	211

## 6. Wnioski

Na podstawie badań roztworu PEO w wodzie- można twierdzić, że w wybranych warunkach realizowanego procesu tworzą się włókna z koralikami a, na ich powstanie mogło wpłynąć kilka czynników, jednym z nich może być zbyt mała lepkość roztworu- duży wpływ napięcia powierzchniowego. Średnia grubość koralików waha się od 1,1 do 1,4  $\mu\text{m}$ , natomiast włókien od 500 do 200 nm.

Badania roztworu PEO w DMSO i chloroformie- pozwoliło zaobserwować, że podczas trwania procesu roztwór opada pionowo w dół nie tworząc stożka Tylora, spowodowane to może być zbyt niskim napięciem, źle dobranym rozpuszczalnikiem lub zbyt małym przepływem roztworu.

Zaobserwowano, że średnice włókien są duże i zawierają się w przedziale od 4 do 7  $\mu\text{m}$ , natomiast w próbce nr 5, gdzie zanotowano brak ciągłości przepływu roztworu można zobaczyć wyraźne dwa typy rozmiarów włókien, jedne podobne wymiarami do pozostałych próbek ze średnicą ok. 5-6  $\mu\text{m}$  oraz znacznie grubsze o średnicach w przedziale 6-21  $\mu\text{m}$ . Zostały one utworzone poprzez nierównomierność w ciągłości strumienia odnośnie strumienia pierwotnego.

W badaniach roztworu PEO w metanolu i chloroformie- zauważono znaczny wpływ parametru jakim jest odległość pomiędzy końcówką dyszy, a kolektorem. Zmiana długości strumienia oraz zmiana lotności rozpuszczalnika wpłynęły na kształt włókien i ładunek wewnętrzny roztworu. Kształt włókien powstałych z mniejszych odległości wykazuje, że proces był niestabilny, natomiast morfologia włókien powstałych z dystansu 25 cm, mówi o powolnej stabilizacji i kierunku obrania optymalnych parametrów procesu

Zauważono natomiast podobieństwo w rozmiarach średnic włókien, które we wszystkich przypadkach są zróżnicowane i znajdują się w przedziale 0,5 do 1  $\mu\text{m}$ .

## Bibliografia

- [1]. [www.kchn.pg.gda.pl/didactis/nano/nanotechnologia.pdf](http://www.kchn.pg.gda.pl/didactis/nano/nanotechnologia.pdf) [30.12.2011r.]
- [2]. [kaps.ar.krakow.pl/lib/exe/fetch.php/kiaps:afm1.pdf](http://kaps.ar.krakow.pl/lib/exe/fetch.php/kiaps:afm1.pdf) [30.12.2011r.]
- [3]. Megelski S., Stephens J.S., Chase D.B., Rabolt J.F., Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibres, *Macromolecules*, 35, 2002, s, 8456-8466
- [4]. Bognitzki M., Hou H., Ishaque M., Fresk T., Hellwig M., Schwarte C., Scharper A., Wendorff J.H., Greiner A. Polymer, Metal and Hybrid Nano- and Mesotubes by Coating Degradable Polymer Template Fibers (TUFT Process). *Adv. Mater.* 12, 2000, s. 637 – 640.
- [5]. Kurzydłowski K., Lewandowska M.: *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [6]. Hou H., Jun Z., Reuning A., Schaper A., Wendorff J.W., Gringer A., Poly(p-Xylylene) Nanotubes by Coating and Removal of Ultrathin Polymer Template Fibres, *Makromolecules*, 35, 2002, s. 2429 -
- [7]. Li D., Ouyang G., McCann J.T., Xia Y., Collecting Electrospun Nanofibres with Patterned Electrodesm *Nano Lett.* 5, 2005, s. 913-916

- [8]. Sun Z., Zussman E., Yarin A.L., Wendorff J.H., Greiner A., Compound Core-Shell Polymer Nanofibres by Co-Electrospinning, *Adv. Mater*, 15, 2003, s. 1929-1932
- [9]. Gupta P., Wilkes G.L., Some investigations on the fiber formation by utilizing a side-by-side bicomponent electrospinning approach, *Polymer*, 44, 2003, s. 6353-6359
- [10]. <http://laborant.pl/informacje/Wytwarzanie-nanowlokien-o-roznej-morfologii-z-wykorzystaniem-procesu-elektroprzedzenia,122>
- [11]. [http://www.wiskozymetr.pl/wiskozymetry\\_rotacyjne.html](http://www.wiskozymetr.pl/wiskozymetry_rotacyjne.html)
- [12]. Kelsall R. W., Hamley I. W., Geoghegan M.; *Nanotechnologie*; Wyd. Naukowe PWN; Warszawa 2009



## WPLYW PARAMETRÓW PROCESU ELEKTROPRZĘDZENIA NA MORFOLOGIĘ NANOWŁÓKIEN PVA

Autor/Autorzy: Wiktor Matysiak<sup>a</sup>, Tomasz Tański, Łukasz Krzemiński, Przemysław Snopiński

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Tomasz Tański prof. Pol.Śl.

<sup>a</sup> Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie

Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

Wydział Mechaniczny Technologiczny

Politechnika Śląska

e-mail: wiktormatysiak@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** nanomateriały, nanowłókna polimerowe, elektroprzędzenie, poli (alkohol winylowy), nanotechnologia.

### **Streszczenie:**

W pracy przedstawiono badania dotyczące wpływu parametrów procesu elektroprzędzenia, do których należał dystans pomiędzy elektrodami oraz szybkość przepływu roztworu, na morfologię otrzymywanych nanowłókiennych polimerowych z 5% wodnego roztworu PVA. Morfologię otrzymanych nanowłókiennych zbadano wykonując obrazowanie topografii ich powierzchni, stosując skaningowy mikroskop elektronowy SEM. Na podstawie otrzymanych zdjęć SEM, przy użyciu programu DigitalMicrograph dokonano serii pomiarów średnic losowo wybranych nanowłókiennych, dla każdej próbki było to 50 pomiarów, a następnie otrzymane wyniki uśredniono i wyznaczono niepewność pomiarową. Z przeprowadzonych badań wynika, że przy zastosowaniu stałej szybkości przepływu roztworu równej odpowiednio 0,3 ml/h i 0,9 ml/h oraz zmniejszając dystans pomiędzy elektrodami z 20 cm na 15 cm średnica otrzymywanych włókien wzrastała. Takie samo zjawisko zaobserwowano gdy stosowany był stały dystans pomiędzy elektrodami, odpowiednio 20 cm i 15 cm, a zmianą ulegała szybkość przepływu roztworu, która wzrastała z 0,3 ml/h do 0,9 ml/h.

### **INFLUENCE OF PROCESS PARAMETERS ON THE MORPHOLOGY OF THE PVA NANOFIBERS**

**keywords:** nanomaterials, polymer nanofibers, electrospinning, polyvinyl alcohol, nanotechnology



## 1. Wstęp

Na dzień dzisiejszy nanotechnologia jest głównym obszarem zainteresowań naukowców i inżynierów na całym świecie [1]. Coraz większe zainteresowanie związane z tą dziedziną nauki wynika z możliwości otrzymywania nanometrycznych obiektów o zupełnie nowych właściwościach [2-3]. Zmniejszenie rozmiarów obiektu do skali nano pociąga za sobą również wzrost możliwości aplikacyjnych takiego obiektu wynikający z jego znacznie lepszych właściwości w porównaniu do obiektów z mikro czy makro skali. Dobrym tego przykładem są nanowłókna polimerowe, których średnica nie przekracza  $1\mu\text{m}$  [4].

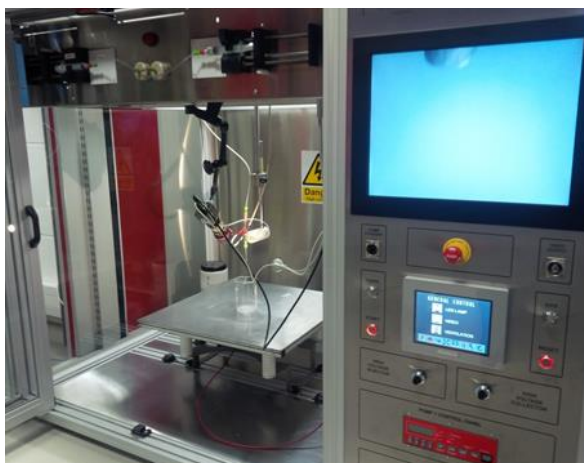
Istnieje wiele metod otrzymywania nanowłókien polimerowych w tym: synteza według szablonu, ciągnięcie nanowłókien, samoorganizacja molekularna czy rozdzielanie faz. Jednak metodą najbardziej uniwersalną, wydajną oraz dominującą na rynku jest metoda elektroprzędzenia nanowłókien polimerowych z roztworu. O intensywnym rozwoju tych nanomateriałów świadczy m.in. rosnąca ilość publikacji, przekraczająca dwa tysiące pozycji w ciągu roku [5-9].

W procesie elektroprzędzenia pod wpływem napięcia powstałego pomiędzy dyszą i kolektorem (rzędu kilku do kilkunastu tysięcy wolt) powstaje pole elektryczne, które powoduje wyindukowanie ładunków na powierzchni roztworu

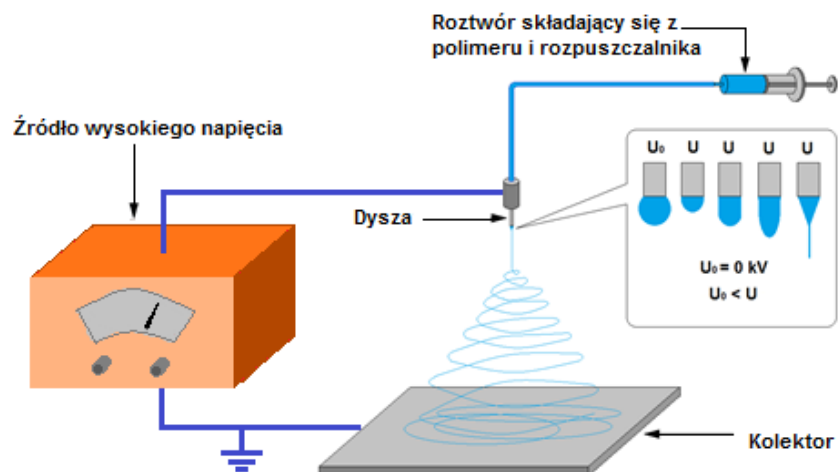
przędzalniczego wypływającego z dyszy. Pod wpływem działania sił pola elektrostatycznego następuje przemieszczanie się ładunków w kierunku uziemionego kolektora. Kropla roztworu w otworze pipety zostaje zniekształcona i przyjmuje stożkowy kształt (tzw. stożek Tylora). Wpływ płynu przędzalniczego w kierunku kolektora zostaje zainicjowany przekroczeniem krytycznej wartości prądu i pod wpływem sił pola zostaje rozciągnięty do postaci cienkiego włókna (Rysunek 1.).

Gdy zmniejsza się średnica strugi, stosunek powierzchni strugi do objętości zwiększa się. Rozpuszczalnik odparowuje a roztwór przędzalniczy zeszła się w postaci włókna, które jest odbierane na kolektorze [4, 10-12].

Nanowłókna polimerowe wytwarzane metodą elektroprzędzenia znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach



**Rysunek 2.** Stanowisko do wytwarzania nanowłókien polimerowych - urządzenie FLOW – Nanotechnology Solutions Electrospinner 2.2.0-500.



**Rysunek 1.** Schemat stanowiska do wytwarzania nanowłókien polimerowych metodą elektroprzędzenia.

nauki. Najważniejszym obszarem ich zastosowań jest obszar biomedyczny, gdzie są stosowane jako materiały opatrunkowe, rusztowania dla tkanki kostnej, chrzęstnej oraz sztucznych naczyń krwionośnych [5, 13-15]. Inne z zastosowań oparte jest na wykorzystaniu maty wykonanej z nanowłókien. Takie maty wykazują bardzo dobre właściwości filtracyjne, przez co mogą być stosowane jako filtry wody lub filtry klimatyzacyjne wychytujące cząstki submikronowe zawierające zarodniki grzybów, bakterie, wirusy oraz różnego rodzaju zanieczyszczenia nieorganiczne [16].

## 2. Metodyka badań

Do przygotowania roztworu przędzalniczego użyto

polimeru, poli (alkoholu winylu) PVA (producent Sigma Aldrich, o czystości 99% i masie cząsteczkowej 130 000 g/mol) oraz wody dejonizowanej. Produktem końcowym był roztwór wodny PVA o 5% stężeniu wagowym. Roztwór mieszano, za pomocą mieszadła magnetycznego, w wysokiej temperaturze przez około 5 godzin. Następnie, wykorzystując urządzenie FLOW – Nanotechnology Solutions Electrospinner 2.2.0-500 (*Rysunek 2.*), otrzymano nanowłókna polimerowe stosując metodę elektroprzędzenia z roztworu. Podczas

**Tablica 1.** Opis próbek i parametrów procesu, przy których były wykonywane ( $U$  – przyłożone napięcie pomiędzy elektrodami,  $p$  – szybkość przepływu roztworu,  $T$  – temperatura,  $t$  – czas,  $d$  – dystans pomiędzy dyszą i kolektorem).

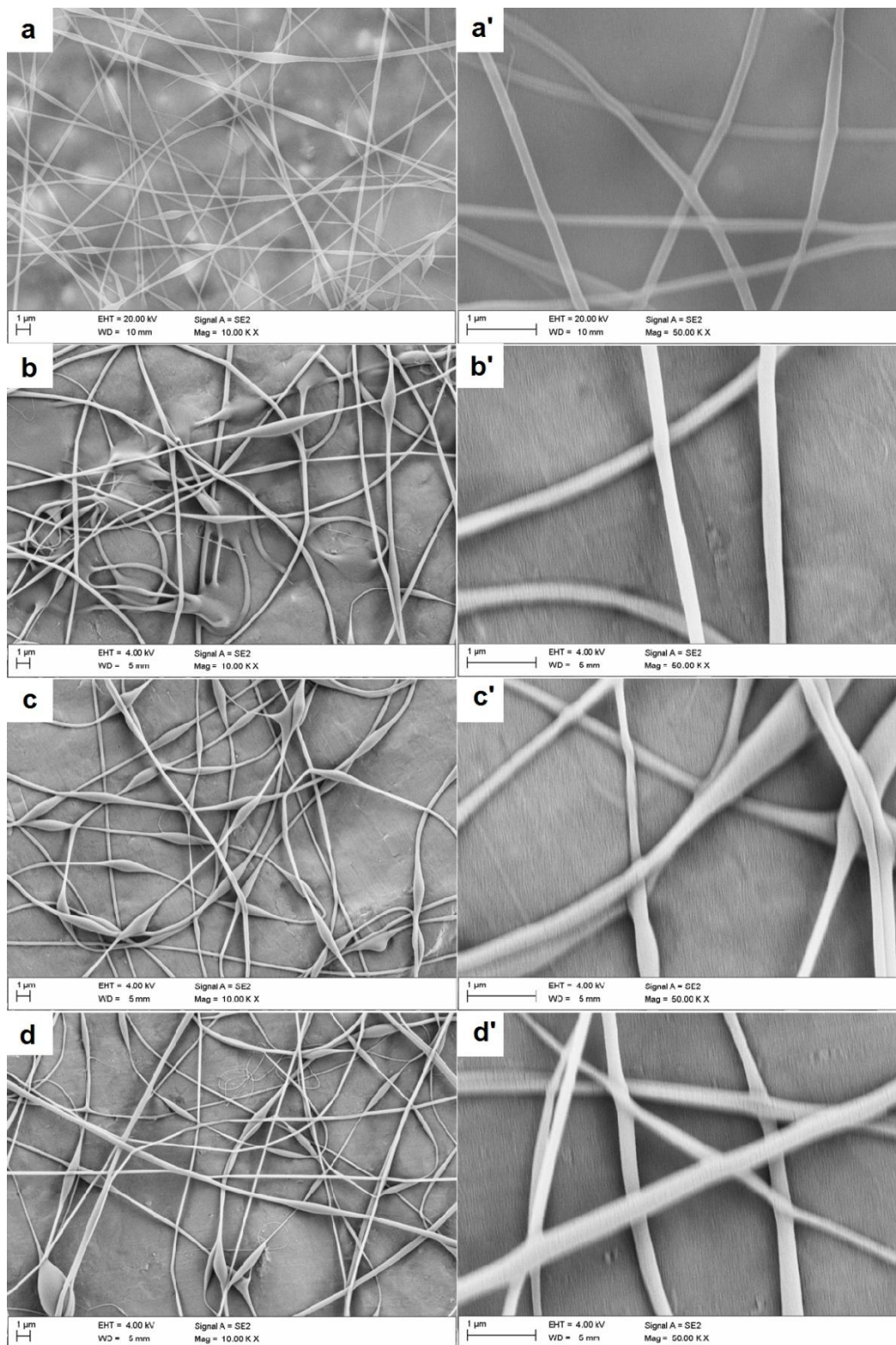
Parametr	Próbka 1	Próbka 2	Próbka3	Próbka 4
d [cm]	20	20	15	15
p [ml/h]	0,3	0,9	0,3	0,9
U [kV]	9	9	9	9
t [min]	15	15	15	15
T [°C]	25	25	25	25

wykonywania próbek stałymi parametrami procesu było napięcie pomiędzy dyszą i kolektorem, czas wykonywania próbek oraz temperatura, natomiast zmianą podlegała szybkość przepływu roztworu oraz odległość pomiędzy elektrodami. Dokładne wartości wspomnianych parametrów zaprezentowane są w tabeli nr 1 (*Tablica 1.*). Morfologię otrzymanych próbek zbadano wykonując obrazowanie topografii ich powierzchni stosując skaningowy mikroskop elektronowy Zeiss Supra (w celu wykonania zdjęć SEM nanowłókna polimerowe były nanoszone na folię aluminiową i pokrywane przewodzącą warstwą złota). Następnie, na podstawie uzyskanych zdjęć struktur badanych nanowłókien dokonano pomiarów ich średnicy (w celu zwiększenia dokładności pomiarów dla każdej próbki wykonano po 50 pomiarów średnic losowo wybranych włókien) wykorzystując program DigitalMicrograph. Wyniki pomiarów średnic nanowłókien, dla każdej próbki, zostały przedstawione na histogramach wygenerowanych za pomocą programu Statistica (*Rysunek 4.*) oraz w Tabeli nr 2 zawierającej dodatkowo informację o średniej wartości średnicy włókien dla każdej próbki oraz dokładności pomiarowe (w tym wypadku jest to błąd standardowy) z jaką średnice nanowłókien zostały wyznaczone.

### 3. Omówienie wyników badań

Do badań wykorzystano cztery próbki wykonane według parametrów przedstawionych w tabeli nr 1 (*Tablica 1.*). Poniżej przedstawione są zdjęcia SEM (*Rysunek 3.*), na podstawie których wyznaczana była średnia wartość średnicy nanowłókien każdej próbki oraz jej niepewność pomiarowa. Dla wszystkich zastosowanych parametrów procesu otrzymano nanowłókna polimerowe różniące się między sobą średnicą oraz ilością i rodzajem defektów struktury. W przypadku próbki 1 wykonanej przy największym, 20 cm dystansie pomiędzy elektrodami oraz najmniejszej szybkości przepływu roztworu wynoszącej 0,3 ml/h otrzymane nanowłókna charakteryzują się najmniejszą ilością defektów w postaci wrzecionowatych koralików w porównaniu do pozostałych próbek. Przy zastosowaniu tego samego dystansu oraz zwiększeniu szybkości przepływu do 0,9 ml/h (próbka 2) poza defektami w postaci wrzecionowatych koralików występują również miejsca, w których włókna zlewają się ze sobą. Fakt ten świadczy o nieodpowiednio dobranych parametrach procesu elektroprzędzenia, na skutek czego podczas poruszania się strugi polimerowej na drodze pomiędzy dyszą i kolektorem rozpuszczalnik nie zdążył całkowicie odparować i jego odparowywanie następowało również ze wstępnie uformowanych włókien osadzających się na kolektorze. W przypadku próbki 3, dla której zarówno szybkość przepływu roztworu oraz dystans pomiędzy elektrodami były najmniejsze (odpowiednio 0,3 ml/h oraz 15 cm) ilość występujących defektów w postaci wrzecionowatych koralików jest największa w porównaniu do pozostałych próbek. Stosując ten sam dystans pomiędzy elektrodami wynoszący 15 cm oraz największą szybkość przepływu równą 0,9 ml/h otrzymana próbka 4 charakteryzuje się znacznie mniejszą ilością defektów

struktury w postaci koralików w porównaniu do próbki 3 otrzymanej przy tym samym dystansie pomiędzy elektrodami.

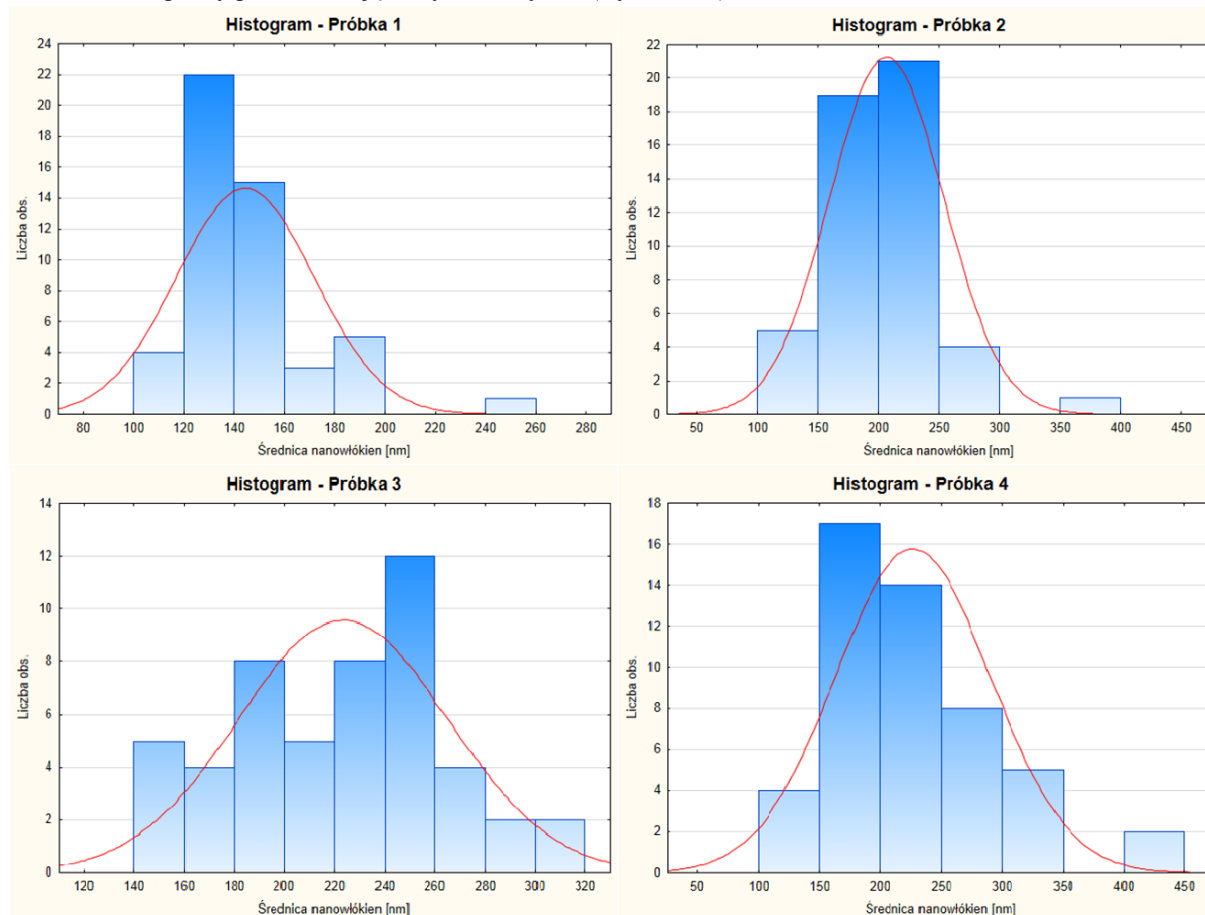


**Rysunek 3.** Zdjęcia SEM, próbka nr 1: a) przy powiększeniu 1000 razy i a') 5000 razy; próbka nr 2: b) przy powiększeniu 1000 razy i b') 5000 razy; próbka nr 3: c) przy powiększeniu 1000 razy i c') 5000 razy; próbka nr 4: a) przy powiększeniu 1000 razy i b) 5000 razy.



### 3.1 Wyznaczenie średnicy nanowłókien polimerowych

Wykorzystując wykonane zdjęcia SEM (zdjęcia: a, b, c, d) oraz program DigitalMicrograph dokonano dla każdej próbki pięćdziesięciokrotnego pomiaru losowo wybranych włókien, a następnie wyniki uśredniono. Poniższe histogramy przedstawiają otrzymane wyniki (Rysunek 4.).



**Rysunek 4.** Histogramy przedstawiające zestawienie pomiarów średnicy nanowłókien PVA .

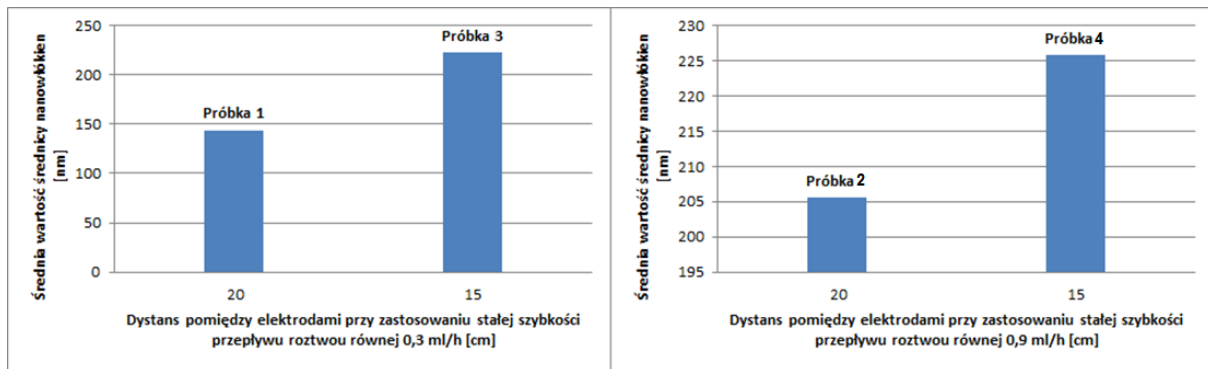
Tabela nr 2 (Tablica 2.) przedstawia wyniki pomiarów średniej wartości średnic otrzymanych nanowłókien polimerowych w raz z ich niepewnościami pomiarów.

**Tabela 4.** Średnie wartości średnic otrzymanych nanowłókien PVA wraz z ich niepewnościami pomiarowymi.

Numer próbki	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3	Próbka 4
Średnica nanowłókna [nm]	$144,0 \pm 3,8$	$205,5 \pm 6,6$	$222,8 \pm 5,8$	$225,8 \pm 8,9$

### 3.2 Wpływ zastosowanego dystansu pomiędzy elektrodami na średnicę nanowłókien polimerowych

Poniżej przedstawione zostały wykresy zależności wyznaczonych średnic nanowłókien od zastosowanego dystansu pomiędzy elektrodami przy zachowaniu stałej szybkości przepływu roztworu, odpowiednio 0,3 ml/h dla próbek 1 i 3 oraz 0,9 ml/h dla próbek 2 i 4 (Rysunek 5.). Zmniejszenie odległości z 20 cm do 15 cm zarówno dla próbek wytworzonych przy zachowaniu szybkości przepływu równej 0,3 ml/h jak i 0,9 ml/h przyczyniło się do znaczącego wzrostu średnicy nanowłókien. W przypadku zastosowania najmniejszej szybkości przepływu roztworu (0,3 ml/h), dla próbki 1 i 3, średnica nanowłókien wzrosła o ponad 80 nm. Natomiast przy wzroście

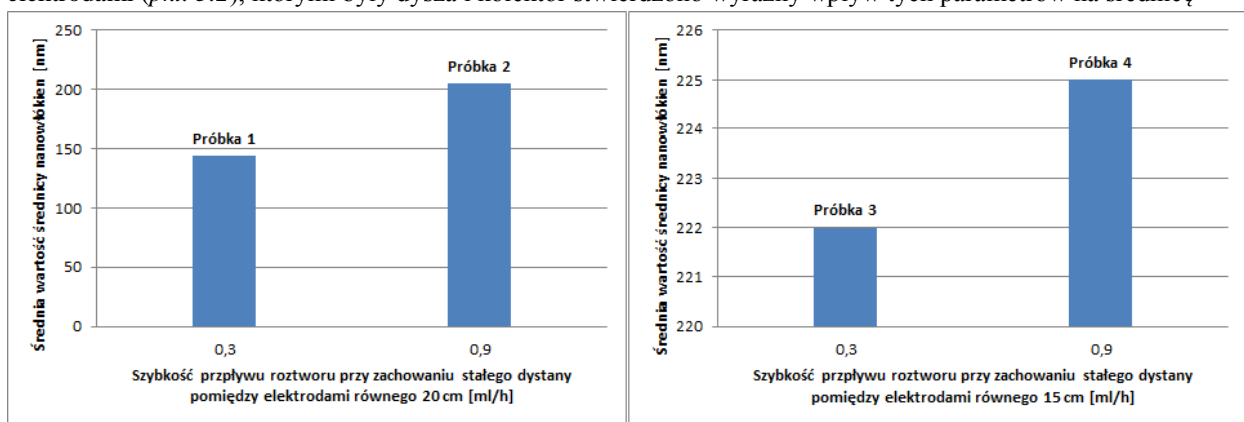


**Rysunek 5.** Wykresy przedstawiające zależność wyznaczonych średnic nanowłókien od zastosowanego dystansu pomiędzy elektrodami przy zachowaniu stałej szybkości przepływu roztworu.

szybkości przepływu do 0,9 ml/h, w przypadku próbek 2 i 4, zmniejszenie dystansu pomiędzy elektrodami z 20 cm do 15 cm przyczyniło się do wzrostu średnicy nanowłókien o około 20 nm. Przeprowadzone obserwacje świadczą o decydującym wpływie parametru procesu elektroprzędzenia, którym jest zastosowana odległość pomiędzy dyszą i kolektorem na morfologię otrzymywanych nanowłókien.

### 3.3 Wpływ zastosowanej szybkości przepływu roztworu na średnicę nanowłókien polimerowych

Poniżej przedstawione zostały wykresy zależności wyznaczonych średnic nanowłókien od szybkości przepływu roztworu przy zachowaniu stałego dystansu pomiędzy dyszą i kolektorem, odpowiednio 20cm dla próbek 1 i 2 oraz 15 cm dla próbek 3 i 4 (Rysunek 6.). Zwiększenie szybkości przepływu z 0,3 ml/h do 0,9 ml/h zarówno dla próbek wytworzonych przy zachowaniu stałego dystansu pomiędzy elektrodami równego 20 cm jak i 15 cm przyczyniło się do wzrostu średnicy nanowłókien. W przypadku zastosowania największego dystansu pomiędzy elektrodami (20 cm), dla próbki 1 i 2, na skutek wzrostu szybkości przepływu roztworu z 0,3 ml/h do 0,9 ml/h nastąpił wzrost średnicy nanowłókien o około 60 nm. Natomiast przy zmniejszeniu dystansu pomiędzy elektrodami z 20 cm do 15 cm oraz wzroście szybkości przepływu z 0,3 ml/h do 0,9 ml/h (próbki 3 i 4) nastąpił trzykrotnie mniejszy wzrost średnicy nanowłókien w porównaniu do próbek 1 i 2, które wytwarzane były przy zastosowaniu większego dystansu pomiędzy elektrodami (20 cm). W przypadku próbek 3 i 4, wzrost średnicy nanowłókien wynikający ze wzrostu zastosowanej szybkości przepływu roztworu z 0,3 ml/h do 0,9 ml/h wynosił 23 nm. Zarówno w przypadku parametru procesu elektroprzędzenia, którym było zastosowanie zmiennej szybkości przepływu roztworu (rzędu 0,3 ml/h i 0,9 ml/h) jak i zmiennego dystansu pomiędzy elektrodami (pkt. 3.2), którymi były dysza i kolektor stwierdzono wyraźny wpływ tych parametrów na średnicę



**Rysunek 6.** Wykresy przedstawiające zależność wyznaczonych średnic nanowłókien od szybkości przepływu roztworu przy zachowaniu stałego dystansu pomiędzy dyszą i kolektorem.



otrzymywanych nanowłókien polimerowych PVA. Wraz ze wzrostem zastosowanej szybkości przepływu roztworu jak i zmniejszeniem odległości pomiędzy elektrodami otrzymywane nanowłókna polimerowe charakteryzują się większymi średnicami.

#### 4. Wnioski

Dla wszystkich zastosowanych zmiennych parametrów procesu elektroprzędzenia, którymi były: dystans pomiędzy elektrodami i szybkość przepływu roztworu polimerowego oraz stałych parametrów procesu, w skład których zaliczały się: przyłożone napięcie pomiędzy dyszą i kolektorem oraz temperatura i czas trwania procesu, otrzymano nanowłókna polimerowe. W przypadku wszystkich czterech próbek otrzymane nanowłókna posiadały defekty struktury w postaci wrzecionowatych koralików. W przypadku próbki 2, wykonanej przy zastosowaniu największego dystansu pomiędzy elektrodami oraz największej szybkości przepływu roztworu (20 cm i 0,9 ml/h) poza defektami struktury w postaci koralików występowało również zlewanie się nanowłókien. Zjawisko to spowodowane jest prawdopodobnie nieodpowiednio dobranymi parametrami procesu elektroprzędzenia na skutek czego, podczas ruchu wiązki na drodze pomiędzy dyszą i kolektorem rozpuszczalnik nie zdążył całkowicie odparować z roztworu, a jego odparowywanie następowało również ze wstępnie uformowanych nanowłókien osadzających się na kolektorze. Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie wpływu parametrów procesu elektroprzędzenia, do których należała zastosowana odległość pomiędzy elektrodami oraz szybkość przepływu roztworu na średnicę otrzymywanych nanowłókien polimerowych:

- stosując stałą szybkość przepływu roztworu wynoszącą 0,3 ml/h oraz zmniejszając dystans pomiędzy elektrodami z 20 cm na 15 cm, w przypadku próbek 1 i 3, nastąpił wzrost średnicy otrzymywanych nanowłókien, odpowiednio ze 144 nm do 222,8 nm,
- stosując stałą szybkość przepływu roztworu wynoszącą 0,9 ml/h oraz zmniejszając dystans pomiędzy elektrodami z 20 cm na 15 cm, w przypadku próbek 2 i 4, nastąpił wzrost średnicy otrzymywanych nanowłókien, odpowiednio ze 205,5 nm do 225,8 nm,
- stosując stały dystans pomiędzy elektrodami wynoszący 20 cm oraz zwiększając szybkość przepływu roztworu z 0,3 ml/h do 0,9 ml/h, w przypadku próbek 1 i 2, nastąpił wzrost średnicy otrzymywanych nanowłókien, odpowiednio ze 144 nm do 205,5 nm,
- stosując stały dystans pomiędzy elektrodami wynoszący 15 cm oraz zwiększając szybkość przepływu roztworu z 0,3 ml/h do 0,9 ml/h, w przypadku próbek 3 i 4, nastąpił wzrost średnicy otrzymywanych nanowłókien, odpowiednio ze 222,8 nm do 225,8 nm.

Wzrost średnicy otrzymywanych nanowłókien spowodowany zmniejszeniem dystansu pomiędzy elektrodami z 20 do 15 cm spowodowany jest prawdopodobnie zwiększeniem się siły elektrostatycznej (siły Coulomba) działającej na wyindukowany ładunek na powierzchni kropli roztworu wydobywającego się z dyszy. W przypadku dystansu pomiędzy dyszą i kolektorem wynoszącego 15 cm siła ta jest około 1,8 razy większa od siły elektrostatycznej działającej na wyindukowany ładunek znajdujący się w odległości 20 cm od kolektora, na skutek czego otrzymywane nanowłókna polimerowe charakteryzują się mniejszą średnicą.

#### Literatura

- [1] L.A. Dobrzański, M. Pawlyta, A. Hudecki, Conceptual study on a new generation of the high-innovative advanced porous and composite nanostructural functional materials with nanofibers, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Volume 49/2 (2011) 550 – 565.
- [2] T.A. Kowalewski, S. Błoński, S. Barral, Experiments and modelling of electrospinning process, *Bulletin of the polish academy of sciences technical sciences*, Volume 53/4 (2005) 385 – 394.
- [3] S. Chuangchote, T. Sagawa, Electron-Acceptor Nanomaterials Fabricated by Electrospinning for Polymer Solar Cells, *10th Eco-Energy and Materials Science and Engineering*, *Energy Procedia* 34 (2013) 848 – 853.
- [4] K. Kurzydłowski, M. Lewandowska, *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2011.
- [5] D. Batory, M. Fijałkowski, Z. Rózek, T. Bakalova, P. Londa, *Możliwości zastosowania nanotechnologii w przemyśle*, Technical University of Liberec, 2012.

- [6] I. Rajzer, W. Biniąs, J. Fabia, D. Biniąs, J. Janicki, Elektroprzędzenie: nanowłókna węglowe z prekursora poliakrylonitrylowego modyfikowanego hydroksyapatytem. *Badania nad procesem stabilizacji, Engineering of biomaterials, Volume 12 (2009) 22 – 28.*
- [7] T. Uyar, A. Balan, L. Toppare, F. Besenbacher, Electrospinning of cyclodextrin functionalized poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanofibers, *Polymer, Volume 50 (2009) 475 – 480.*
- [8] R. Nayak, R. Padhye, I.L. Kyratzis, Y.B. Truong, L. Arnold, Recent advances in nanofibre fabrication techniques, *Textile Research Journal, Volume 82/2 (2011) 129 – 147.*
- [9] S. Agarwal, A. Greiner, J.H. Wendorff, Functional materials by electrospinning of polymers, *Progress in Polymer Science, Volume 38 (2013) 963 – 991.*
- [10] J. Zeng, A. Aigner, F. Czubayko, T. Kissel, J. H. Wendorff, A. Greiner, Poly(vinyl alcohol) Nanofibers by Electrospinning as a Protein Delivery System and the Retardation of Enzyme Release by Additional Polymer Coatings, *Biomacromolecules, Volume 6 (2005) 1484 – 1488.*
- [11] A. Jaworek, A. Krupa, M. Lackowski, A.T. Sobczyk, T. Czech, S. Ramakrishna, S. Sundarrajan, D. Pliszka, Nanocomposite fabric formation by electrospinning and electrospraying technologies, *Journal of Electrostatics, Volume 67 (2009) 435–438.*
- [12] A. Krupa, M. Lackowski, A. Jaworek, Filtracja nanocząstek za pomocą nanowłókien wytwarzanych metodą elektroprzędzenia, *POL-EMIS (2012) 161 – 170.*
- [13] S. Agarwal, J.H. Wendorff, A. Greiner, Use of electrospinning technique for biomedical applications, *Polymer, Volume 49 (2008) 5603 – 5621.*
- [14] X. Zhan, M. Gao, Y. Jiang, W. Zhang, W.M. Wong, Q. Yuan, H. Su, X. Kang, X. Dai, W. Zhang, J. Guo, W. Wu, Nanofiber scaffolds facilitate functional regeneration of peripheral nerve injury, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine Volume 9 (2013) 305 – 315.*
- [15] M. Ranjbar-Mohammadi, S. Hajir Bahrami, M.T. Joghataei, Fabrication of novel nanofiber scaffolds from gum tragacanth/poly(vinylalcohol) for wound dressing application: In vitro evaluation and antibacterial properties, *Materials Science and Engineering C, Volume 33 (2013) 4935 – 4943.*
- [16] A. T. Sobczyk, A. Krupa, A. Jaworek, Modyfikacja plazmowa nanowłókniny filtracyjnej do usuwania nanocząstek, *POL-EMIS (2012) 263 – 268.*



## KONCEPCJA PROJEKTOWANIA OBIEKTÓW PERSONALIZOWANYCH DLA OSÓB NIEPEŁNOSPRAWNYCH RUCHOWO

Autor/Autorzy: mgr inż. Michał Szmajduch

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Marek Wyleżoł

Institut Podstaw konstrukcji Maszyn

Wydział Mechaniczny Technologiczny

Politechnika Śląska

e-mail: [michal.szmajduch@polsl.pl](mailto:michal.szmajduch@polsl.pl)

**Słowa Kluczowe:** osoby niepełnosprawne, obiekty personalizowane, inżynieria odwrotna, inżynieria rekonstrukcyjna, projektowanie

### **Streszczenie:**

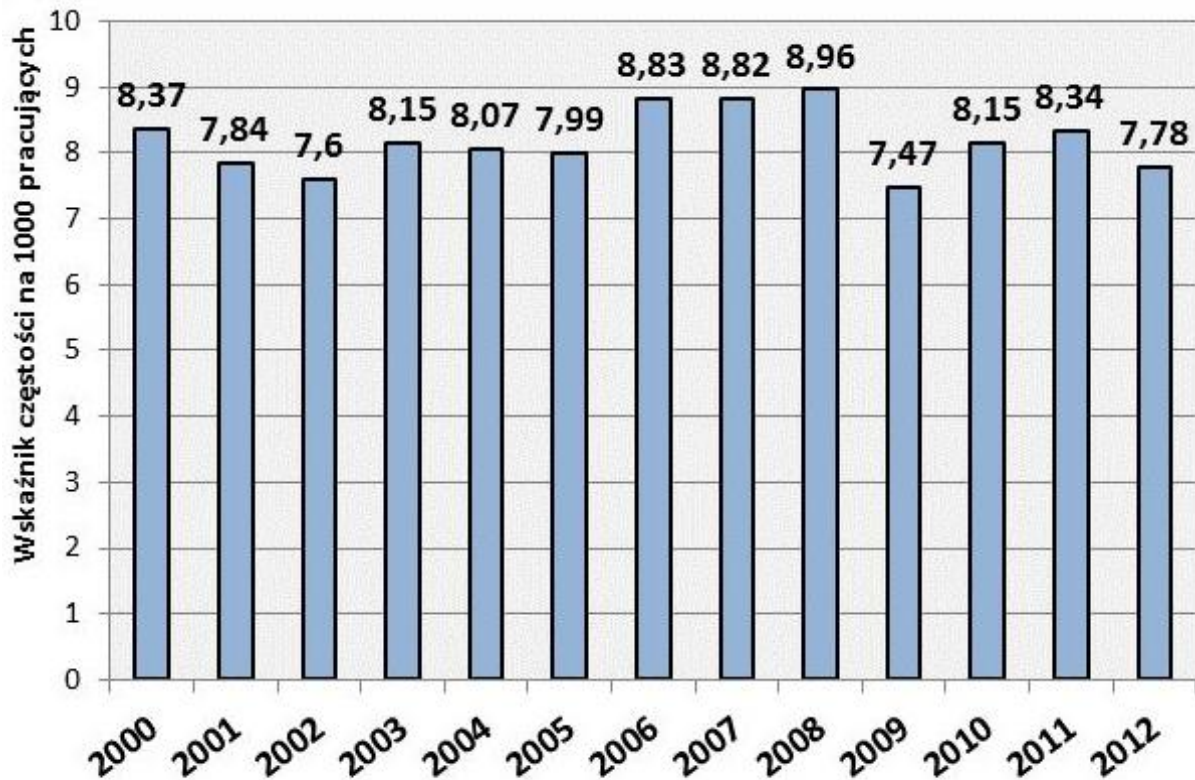
Niniejszy artykuł zwraca uwagę na problem niedopasowania środowiska otaczającego do osób niepełnosprawnych. Pokazano przykłady obiektów dopasowanych i niedopasowanych do takich osób. Zauważono potrzebę upowszechnienia obiektów personalizowanych poprzez usystematyzowanie procesu projektowania i wytwarzania takich obiektów. Autor przedstawia koncepcję zmiany podejścia do procesu projektowania obiektów dla niepełnosprawnych. Zwrócono uwagę na przydatność inżynierii odwrotnej w projektowaniu obiektów personalizowanych.

## DESIGN CONCEPT OF PERSONALIZED OBJECTS FOR MOBILITY IMPAIRED PEOPLE

**Keywords:** disabled people, personalized objects, reverse engineering, back engineering, design

## 1. Niebezpieczeństwo wypadku

Każdemu z nas może przydarzyć się wypadek. Niezależnie od wykonywanego zawodu i stanowiska pracy każdy narażony jest na nieszczęśliwe zdarzenie losowe. Każdego roku w Polsce dochodzi do około 90 000 zarejestrowanych wypadków przy pracy. Na skutek wypadku człowiek może nagle stać się osobą niepełnosprawną. Warto tutaj przytoczyć pojęcie wskaźnika częstości wypadków na 1000 pracujących. Jak widać na wykresie (Rysunek 1.), na przestrzeni kilku ostatnich lat wskaźnik ten wynosił około 8 wypadków na 1000 pracujących.



Rysunek 1. Wskaźnik częstości wypadków na 1000 pracujących [1]

Trudno jednoznacznie zdefiniować pojęcie niepełnosprawności. W literaturze występuje wiele definicji tego pojęcia, często znacznie różniących się między sobą. W tej pracy przyjęto, następującą definicję osoby niepełnosprawnej:

„Osoba niepełnosprawna to osoba, u której istotne uszkodzenia i obniżenie sprawności funkcjonowania organizmu powodują uniemożliwienie, utrudnienie lub ograniczenie sprawnego funkcjonowania w społeczeństwie, biorąc pod uwagę takie czynniki jak płeć, wiek oraz czynniki zewnętrzne” [2].

Bardzo dużą grupę wypadków stanowią uszkodzenia kończyny górnej, a w szczególności ręki. Takie wypadki najczęściej wywołane są poprzez rozcięcie, zmiżdżenie lub odcięcie części któregoś palca dłoni. Ze względu na dużą ilość osób z ograniczoną sprawnością ruchową dłoni warto skupić się na tym problemie.

Czynnikiem powodującym niepełnosprawność kończyny górnej nie musi być poważny wypadek, może to być na przykład skaleczenie palca (np. wskazującego lub kciuka), które spowoduje w przyszłości ograniczoną sprawność ruchową. Mimo licznych zabezpieczeń i norm dotyczących bezpieczeństwa w przemyśle często dochodzi do uszkodzeń dłoni poprzez zmiżdżenie lub odcięcie części któregoś palca, a w następstwie ograniczenie sprawności ruchowej i utrudnienia z obsługą różnych obiektów.

## 2. Obiekty w otoczeniu osób niepełnosprawnych

Osoby w pełni sprawne nie zdają sobie sprawy z faktu, w jak dużym stopniu obiekty z najbliższego otoczenia są dopasowane do wyłącznie zdrowego człowieka. Dopiero po utracie sprawności takie osoby przekonują się, w jak dużym stopniu używanie przedmiotów codziennego użytku wymaga pełnej sprawności. Należy zwrócić uwagę, że podczas projektowania zarówno urządzeń ogólnego przeznaczenia, jak i specjalizowanych zwykle nie bierze się pod uwagę możliwości obsługi przez osoby z ograniczoną sprawnością ruchową.

Innym problemem jest niewielka ilość i wysoka cena urządzeń dostosowanych lub łatwych w adaptacji do obsługi przez osoby niepełnosprawne. Takie podejście należy zmienić.

Przykładów niedostosowania obiektów do obsługi przez osoby niepełnosprawne można by przytoczyć bardzo wiele, zarówno spośród obiektów typowo specjalistycznych jak i tych, spotykanych w życiu codziennym.

Wiele obiektów codziennego użytku obsługiwanych za pomocą ręki, które są ergonomiczne dla osób w pełni sprawnych, w przypadku niepełnosprawnych stają się bezużyteczne. Często konstrukcja wymusza na użytkownika jednego określonego ułożenia dłoni. Przykładem takiego obiektu jest dźwignia automatycznej skrzyni biegów (Rysunek 2.) stosowanej w wielu samochodach. Taki obiekt z pozoru powinien być wygodniejszy w obsłudze niż jego konwencjonalny odpowiednik ze względu na realizację głównego ruchu roboczego w tylko jednej płaszczyźnie. Dźwignia ręcznej skrzyni biegów wykonuje ruchy w dwóch płaszczyznach i wymaga sprawności ruchowej kończyny górnej. Niestety dla osób z ograniczoną sprawnością kciuka ze względu na wymuszone ułożenie ręki, a w szczególności potrzebę operowania kciukiem obsługa jest utrudniona, a nawet niemożliwa.



Rysunek 2. Dźwignia automatycznej skrzyni biegów [3]

Warto przytoczyć również przykład obiektu, z którym można spotkać się w życiu zawodowym. Wyspecjalizowane maszyny często wymagają skomplikowanych przyrządów sterowniczych. Takim przyrządem jest wielofunkcyjny manipulator stosowany w maszynach rolniczych (Rysunek 3.). Mimo, że producent wyraźnie podkreśla ergonomiczność obiektu, niestety nie zakłada możliwości obsługi przez osoby z ograniczoną sprawnością, a w branży, w której jest stosowany występuje duże ryzyko drobnych uszkodzeń dłoni. Ze względu na skupienie wielu przycisków pod kciukiem, w przypadku ograniczonej sprawności tego palca kierowanie maszyną staje się niemożliwe.

Problem niedostosowania obiektów dotyka wiele osób i często mimo tylko częściowej utraty sprawności uniemożliwia normalne funkcjonowanie w społeczeństwie i na stanowisku pracy.

Wielokrotnie osoby z wieloletnim zawodowym doświadczeniem w przypadku częściowej niepełnosprawności, na skutek wypadku tracą możliwość dalszego wykonywania zawodu mimo wysokich kwalifikacji, a na ich miejsce przyjmowani są gorzej wykwalifikowani, a więc i mniej wydajni pracownicy.

W chwili obecnej projektowanie ukierunkowane jest głównie na osoby w pełni sprawne. Według autora już na etapie projektowania należy myśleć o możliwości przystosowania obiektu dla osób niepełnosprawnych.



W związku z powyższym, zachodzi potrzeba opracowania metody projektowania z myślą również o niepełnosprawnych, przy wykorzystaniu wszystkich dostępnych obecnie środków wspomagających projektowanie i wytwarzanie.



Rysunek 3. Wielofunkcyjny manipulator stosowany w maszynach rolniczych [4]

W chwili obecnej można znaleźć na rynku przedmioty personalizowane, które są dopasowane do osób niepełnosprawnych. Takimi obiektami są:

- specjalne sztucze dla osób z ograniczonymi możliwościami ruchowymi dłoni,
- pomoce kuchenne wymagające używania tylko jednej dłoni (deski do krojenia, tarki, itd.),
- piloty do urządzeń RTV ułatwiające trzymanie w dłoni,
- kontrolery do komputerów zastępujące konwencjonalną mysz.

Zaletą tych obiektów jest to, że umożliwiają one w miarę normalne funkcjonowanie i ułatwiają wykonywanie codziennych czynności, a osoba niepełnosprawna w mniejszym stopniu potrzebuje pomocy drugiej osoby. Warto również dodać, że często takie obiekty mogą również pomagać w odzyskiwaniu sprawności.

Niestety oprócz zalet, dostępne obecnie obiekty dla niepełnosprawnych posiadają również szereg wad:

- są w dalszym ciągu mało popularne i trudno dostępne,
- mimo ciągłego rozwoju, posiadają ograniczoną funkcjonalność,
- są na ogół drogie w zakupie,
- są niedostatecznie dopasowane do ciała człowieka.

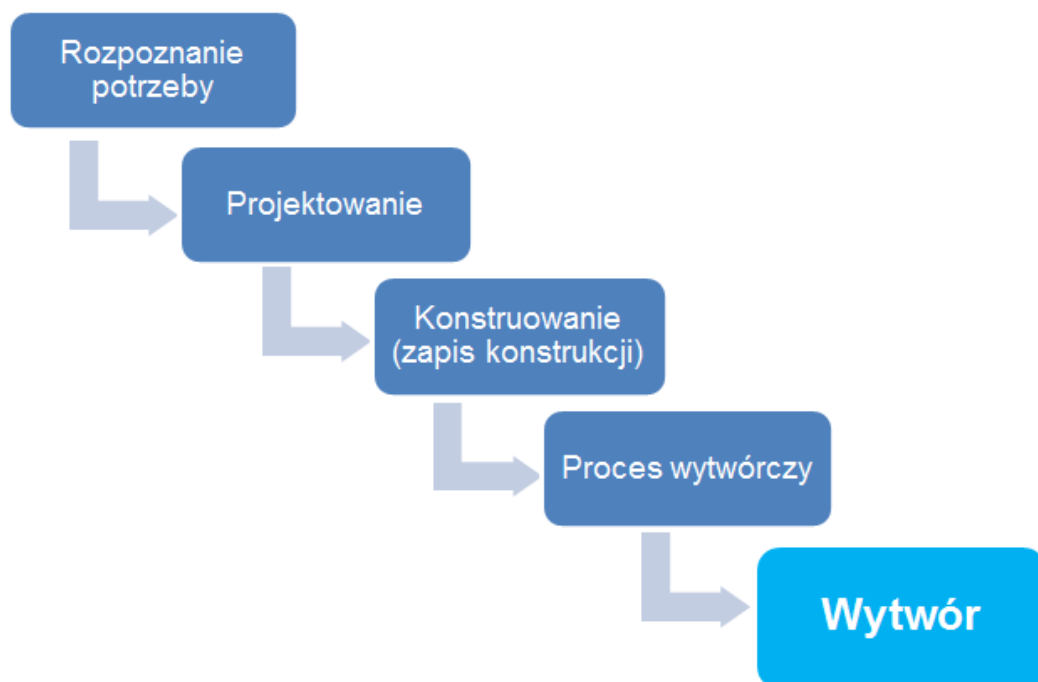
### 3. Potrzeba zmiany podejścia do projektowania

Rozważania na temat zmian podejścia do projektowania należy rozpocząć od postawienia pytania (Rysunek 4.). „Czy powinniśmy dostosowywać otaczające obiekty do osób niepełnosprawnych, czy może poprzez zastosowanie odpowiednich protez lub nakładek na uszkodzone kończyny, dostosować osoby niepełnosprawne do środowiska otaczającego?”



Rysunek 4. Określenie kierunku adaptacji

Według współczesnych metod konstruowania obiektów, najpierw należy rozpoznać potrzebę, zebrać dane wejściowe i określić założenia projektowe (Rysunek 5.). Wejściowe dane geometryczne najczęściej są wynikiem obserwacji i pomiarów przy użyciu pomiarowych narzędzi warsztatowych. W konwencjonalnym projektowaniu do zadań konstruktora należy w oparciu o zebrane dane zbudować model geometryczny. Takie podejście pozwala to na odwzorowanie mniej skomplikowanych kształtów. Takie rozwiązanie jest niewydatne i mało skuteczne w projektowaniu obiektów personalizowanych, z powodu trudnych do opisanego kształtów ludzkiego ciała.



Rysunek 5. Konwencjonalne podejście do projektowania

Projektując obiekty, które będą mieć bezpośredni kontakt z ciałem człowieka (obiekty użytku codziennego, uchwyty, itd.) należy w jak największym stopniu dopasować ich kształt do wybranych części ludzkiego ciała. Mając na uwadze wygodę użytkowania i względy ergonomiczne, to człowiek powinien być podstawowym źródłem informacji geometrycznych i antropometrycznych w procesie projektowym takich obiektów. W tym

celu wybrane części ciała będące obiektem zainteresowania projektanta i konstruktora należy poddać digitalizacji. Jest to proces mający na celu utworzenie modelu wirtualnego wiernie odwzorującego geometryczny kształt obiektu fizycznego. Digitalizacja jest procesem wymagającym wiele pracy i czasu, ale otrzymanie dokładnie odwzorowanego modelu jest warunkiem koniecznym do podjęcia dalszych działań w procesie projektowo-wytwórczym. Sposoby digitalizacji możemy podzielić na dwie podstawowe grupy metod:

- bezstykowe,
- stykowe.

Metody stykowe oferują bardzo wysoką dokładność, wyraźnie wyższą niż bezstykowe. W przypadku obiektów personalizowanych zastosowanie znajdują metody bezstykowe ze względu na możliwość skanowania powierzchni łatwo odkształcalnych. Powierzchnia ciała człowieka mogła by się odkształcać pod wpływem działania głowicy pomiarowej wykorzystywanej w metodach stykowych, co z kolei powodowało by pogorszenie dokładności modelu. Kolejną zaletą metod bezstykowych jest krótki czas digitalizacji. W przypadku digitalizacji powierzchni ciała czas skanowania jest bardzo ważny, ponieważ trudno jest utrzymać w bezruchu wybraną część ciała człowieka przez dłuższy czas. W tym przypadku krótszy czas procesu oznacza większą dokładność modelu.

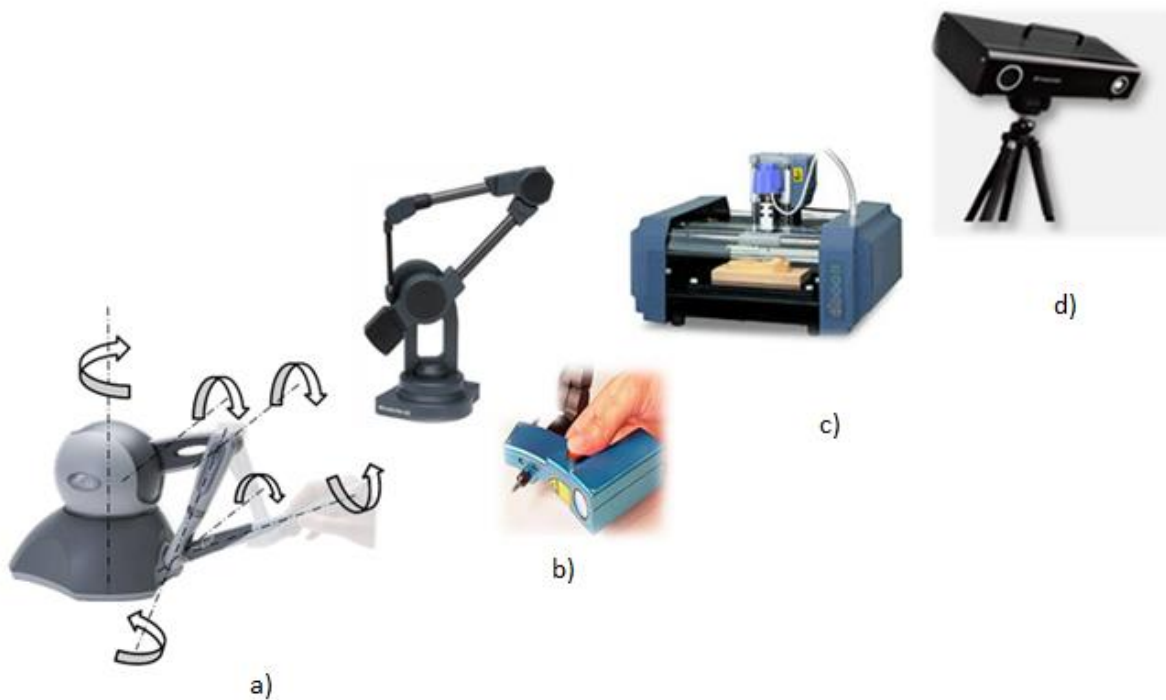


Rysunek 6. Model geometryczny uszkodzonej ręki (symulacja utraty palców)

W związku z powyższym możemy mówić w tym przypadku o konieczności zastosowania inżynierii odwrotnej. W tym procesie źródłem danych geometrycznych jest obiekt fizyczny. Następnie odpowiednio zmodyfikowany model służy w procesie wytwórczym, aby uzyskać wytwór finalny. W przypadku urządzeń personalizowanych niezbędnym jest uzyskanie danych bezpośrednio od człowieka (Rysunek 6.), aby móc zbudować model wirtualny.

#### 4. Koncepcja projektowania

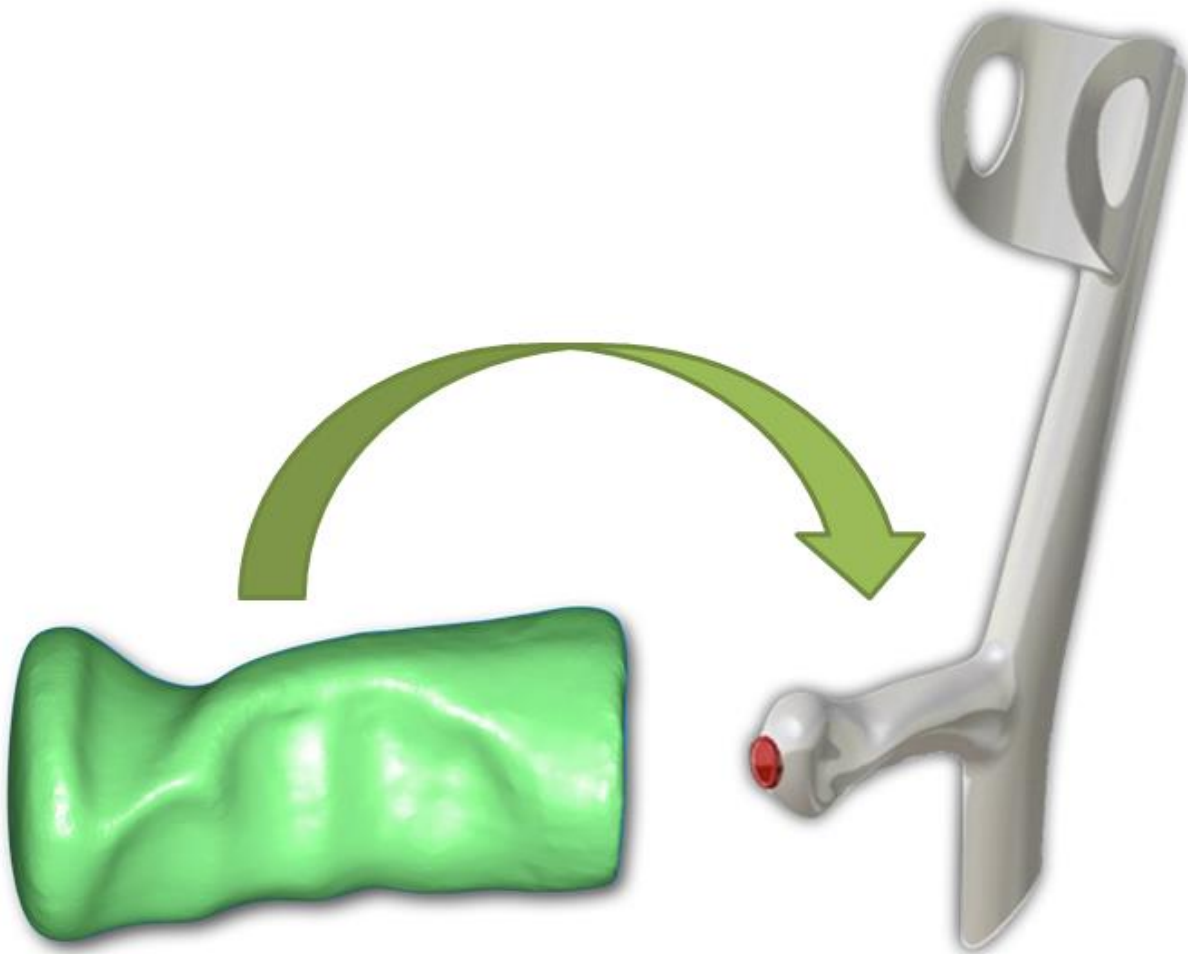
Projektowanie urządzeń dla osób niepełnosprawnych, ze względu na specyficzną grupę odbiorców, wymaga specjalnie przygotowanego procesu. W przygotowaniu takiego procesu należy wykorzystać dostępne obecnie narzędzia i pomoce konstrukcyjne. Przede wszystkim należy dokładnie sprecyzować docelową grupę odbiorców. Ze względu na bardzo ogólne pojęcie niepełnosprawności, w celu opracowania konkretnych należy skupić się na mniejszej grupie ludzi. Autor chciałby się skupić na osobach z ograniczoną sprawnością ręki. Niepełnosprawność u tych osób może wynikać z braku któregoś palca lub jego części, a także z ograniczonej sprawności ruchowej, będącej następstwem nieszczęśliwego wypadku. W oparciu o zebrane informacje, korzystając z zasobów sprzętowych posiadanych przez Instytut Podstaw Konstrukcji Maszyn Politechniki Śląskiej, autor w ramach swych badań, ma zamiar opracować konkretny proces projektowania obiektów personalizowanych dla osób niepełnosprawnych.



Rysunek 7. Zasoby IPKM: a) ramię do modelowania wkselowego, b) ramię pomiarowe, c) urządzenie skanująco-frezujące, d) skaner optyczny

Przed rozpoczęciem prac projektowych należy zebrać niezbędne dane. Należy określić ruchomość poszczególnych stawów i zmierzyć wielkości charakterystyczne dłoni (szerokość i długość poszczególnych części dłoni oraz średnicę uchwytu cylindrycznego). Korzystając z urządzeń skanujących i pomiarowych można pozyskać dane geometryczne bezpośrednio od wybranych osób poprzez digitalizację części ciała, do których mają zostać dopasowane projektowane obiekty. Digitalizacja w tym przypadku ma na celu odwzorowanie kształtu powierzchni ciała, które będą stykać się z projektowanym obiektem (Rysunek 8.).

Mimo dokładnego zdefiniowania grupy docelowej, możliwych jest bardzo wiele odmian niepełnosprawności górnej kończyny. W związku z tym, zachodzi potrzeba uszeregowania różnych przypadków w grupy i rozpatrywania każdej grupy indywidualnie. Wirtualne modele uszkodzonych części ciała mogą posłużyć do zbudowania bazy danych i uporządkowania osób niepełnosprawnych w zależności od rodzaju uszkodzenia ręki. W oparciu o taką bazę danych będzie można w przyszłości utworzyć algorytmy postępowania w procesie projektowym dla każdej spośród utworzonych grup osób o podobnym rodzaju i stopniu niepełnosprawności. Dla każdej grupy należy opracować szczegółowy algorytm opisujący tok postępowania w całym procesie projektowo-wytwórczym od zdefiniowania potrzeby do otrzymania wytworu właściwego. Dysponując modelami ręki dla poszczególnych grup nie będzie konieczności digitalizacji każdego nowego przypadku. W takiej sytuacji wystarczającym będzie przyporządkowanie do którejś z wcześniej utworzonych grup. Takie działania znacznie skróci czas projektowania i wytwarzania, co dla odbiorcy obiektu personalizowanego powinno przyczynić się do znacznego obniżenia kosztu końcowego żądanego wytworu.



Rysunek 8. Przykład inżynierii odwrotnej w modelowaniu ergonomicznego uchwytu [5]

Po digitalizacji, mając do dyspozycji model ręki należy przystąpić do właściwej części projektowania obiektu personalizowanego. Wykorzystując oprogramowanie klasy CAx można zbudować model wirtualny odpowiadający stawianym założeniom projektowym oraz spełniający wymagania użytkowe, antropometryczne i ergonomiczne. Kształt powierzchni współpracujących z ciałem człowieka należy uzyskać wykorzystując do tego celu model ręki. W modelowaniu powierzchni o bardzo złożonych kształtach bardzo pomocne jest modelowanie wokselowe. „Woksel (ang. volumetric element) – nazwa utworzona przez analogie do słowa pixel” [5]. W grafice trójwymiarowej woksel jest najmniejszym elementem przestrzeni trójwymiarowej. Do modelowania wokselowego wykorzystuje się specjalne ramię o sześciu stopniach swobody. W modelowaniu obiektów o bardzo złożonych kształtach zwykle konieczne jest zastosowanie wielu systemów i metod modelowania. Mając gotowy model wirtualny projektowanego obiektu, można rozpocząć komputerowo wspomagany proces wytwarzania. W zależności od wielkości produkcji należy dobrać technologię wytwarzania.

##### 5. Podsumowanie

- Ze względu na duże prawdopodobieństwo ulegnięcia wypadkowi w pracy lub w domu, każdy może nieoczekiwanie stać się niepełnosprawnym.
- Życie osób o ograniczonej sprawności jest utrudnione między innymi z powodu niedopasowania do nich otaczających przedmiotów.
- Istnieje wiele odmian niepełnosprawności i praktycznie każdy przypadek jest inny. W związku z tym zauważono potrzebę opracowania metody projektowania obiektów personalizowanych dostosowanych do osób niepełnosprawnych.



- Opracowana metoda powinna przyczynić się do popularyzacji takich obiektów. Ponadto powinna przyczynić się do obniżenia kosztów finalnego produktu poprzez uszeregowanie w grupy i opracowanie algorytmów działania podczas projektowania i wytwarzania dla poszczególnych grup.
- Obiekty personalizowane są bardzo ważne dla osób niepełnosprawnych, dlatego powinny być komfortowe w użytkowaniu. Dopasowanie kształtu takich obiektów do ciała człowieka w znacznym stopniu wpływa na wygodę użytkowania.
- Należy zmienić podejście do projektowania obiektów dla niepełnosprawnych już na etapie prac koncepcyjnych.
- Obiekty projektowane dla osób w pełni sprawnych powinny być bardziej uniwersalne i zakładać możliwość szybkiej i taniej adaptacji dla osób niepełnosprawnych.
- W zależności od konkretnej sytuacji należy określić kierunek adaptacji, czy to obiekt ma być dostosowany do człowieka, czy lepszym rozwiązaniem będzie pomoc człowiekowi w dostosowaniu się do otaczających przedmiotów.
- Podczas projektowania urządzeń personalizowanych dla osób niepełnosprawnych powinno się czerpać informacje geometryczne bezpośrednio od przyszłych użytkowników (nieoceniona jest tu inżynieria odwrotna).
- W procesie projektowo-wytwórczym należy korzystać z wielu metod modelowania i technologii wytwarzania dla uzyskania możliwie najlepszego wyniku.

#### 6. Bibliografia:

- [1]. Światowa organizacja zdrowia [www.who.int](http://www.who.int)
- [2]. Centralny Instytut Ochrony Pracy [www.ciop.pl](http://www.ciop.pl)
- [3]. [www.audi.pl](http://www.audi.pl)
- [4]. [www.claas.pl](http://www.claas.pl)
- [5]. M. Wyleżoł: Zastosowanie inżynierii odwrotnej do modelowania uchwytów ergonomicznych. Modelowanie inżynierskie. T. III, Nr 34, Politechnika Śląska, Gliwice 2007



**ANALIZA GENERATORA LICZB PSEUDOLOSOwych NA PRZYKŁADZIE GRY LICZBOWEJ  
POLSKIEGO TOTALIZATORA SPORTOWEGO KENO**

Autor/Autorzy: Jakub Guziur, Tomasz Moron

Wydział Automatyki Elektroniki i Informatyki  
Politechnika Śląska

e-mail: Jakub.Guziur@polsl.pl Tomasz.Moron@polsl.pl

**Streszczenie:** Artykuł przedstawia istniejące metody testowania generatorów liczb pseudolosowych, a także sposób analizy danych generowanych przez generatory. Zawiera także symulacje gry w oparciu o najczęstsze wyniki i analizę uzyskanych wyników.

**SŁOWA KLUCZOWE:** generator liczb pseudolosowych, testowanie, analiza danych

**PSEUDORANDOM NUMBER GENERATOR ANALYSIS BASED ON KENO LOTERY**

**KEYWORDS:** random number generator, testing, data analysis

## ABSTRAKT

Niniejsza praca opisuje jak należy testować generatory liczb pseudolosowych na przykładzie gry losowej KENO. Zostały w niej opisane istniejące metody testowania generatorów oraz podstawowe metody analizy statystycznej. Główna część artykułu skupia się na opisanu uzyskanych w wyniku analizy statystycznej rezultatów testowania zbioru wyników gry KENO oraz opisanu wyników uzyskanych w procesie symulacji gry w oparciu o dane z analizy.

### 1. Wstęp - po co testować generatory liczb pseudolosowych

Generator liczb pseudolosowych to fragment kodu, który na podstawie niewielkiej ilości danych wejściowych potrafi wygenerować ciąg, który jest zbliżony do ciągu z prawdziwie losowego źródła[3]. Im większa jest losowość danych wejściowych (ziarna) dostarczanych do generatora tym większa jest szansa, że wygenerowany ciąg będzie zbliżony do ciągu idealnie losowego [3]. Generatory znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach: grach komputerowych, kasynach online, loteriach, systemach kryptograficznych czy stronach internetowych (do generowania tokenów). O ile w grach komputerowych wadliwy generator nie spowoduje wielkich strat finansowych o tyle w przypadku loterii czy kasyna może całkowicie wypaczyć sens gry oraz spowodować ogromne straty finansowe dla właścicieli przedsiębiorstwa.

Celem tego artykułu jest pokazanie na przykładzie gry liczbowej KENO Polskiego Totalizatora Sportowego [5], jak w stosunkowo prosty sposób i przy zastosowaniu podstawowych elementów analizy statystycznej oraz narzędzi zgodnych z standardami dotyczącymi testowania generatorów pseudolosowych można sprawdzić czy stosowany przez nas generator jest bezpieczny.

### 2. Zasady gry w KENO

KENO to gra liczbowa w której co 5 minut losowanych jest 20 liczb z zakresu  $\langle 1;70 \rangle$ . Losowania trwają od godziny 6:45 do 22:00, a pierwsze losowanie odbyło się 26-05-08. Podstawowa stawka zakładu wynosi 2 zł, a wygrana uzależniona jest od ilości typowanych liczb oraz od tego ile z nich było poprawnie wytypowanych. Tabela 1 przedstawia pełne zestawienie możliwych zakładów oraz wysokości wygranych.

Tabela 1 Stawki wygranych w zależności od ilości typowanych liczb i trafionych liczb w grze liczbowej KENO [5]

stawka x1		ilość typowanych liczb										
		10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	
ilość trafionych liczb	10	200 000 zł										
	9	3 000 zł	50 000 zł									
	8	250 zł	750 zł	10 000 zł								
	7	32 zł	100 zł	300 zł	1 500 zł							
	6	6 zł	10 zł	44 zł	66 zł	500 zł						
	5	2 zł	4 zł	8 zł	8 zł	54 zł	250 zł					
	4		2 zł	2 zł	4 zł	6 zł	18 zł	60 zł				
	3				2 zł	2 zł	4 zł	4 zł	18 zł			
	2							2 zł	4 zł	14 zł		
	1	2 zł										3 zł
	0	6 zł	2 zł	2 zł								

Informacje te zostały wykorzystane w rozdziale szóstym w celu przeprowadzenia symulacji gry w oparciu o uzyskane wyniki.

### 3. Popularne metody testowania zbiorów losowych

Celem rozdziału jest przedstawienie zastosowanych w tej pracy metod testowania zbiorów losowych oraz ich krótki opis, co pozwoli lepiej zrozumieć późniejsze części publikacji. Jednym z powszechnie stosowanych narzędzi do oceny zbiorów losowych [1] i generatorów liczb pseudolosowych jest zestaw testów DieHarder, która jest uzupełniona o dodatkowe testy (między innymi z pakietu NIST [4]) baterią testów DieHard. Narzędzie to dystrybuowane jest na licencji GPL. Pakiet DieHarder w czytelny sposób prezentuje uzyskane wyniki oraz nie wymaga specjalistycznej wiedzy do jego obsługi, co jest dużym plusem w przypadku osób, które na co dzień nie mają styczności z tego typu oprogramowaniem. Pakiet pozwala przeprowadzić następujące testy sprawdzające jakość testowanego zbioru [2] :

#### a. Kolmogorova-Smirnova

Test polega na znalezieniu maksymalnego odchylenia wzorcowego rozkładu od wyniku z doświadczenia wyrażonego wzorem:  $D = \max |K(a_i) - F(a_i)|$ . Dla każdego  $i$  dla którego istnieje wynik, wartość testu obliczana jest na podstawie iloczynu  $D$  i pierwiastka liczebności, a następnie porównywana z wartością krytyczną. Wynik pozwala stwierdzić czy rozkłady są zgodne. W pakiecie DieHarder jest stosowana odmiana Kuipera tego testu, gdzie bada się zgodność dystrybuanty na podstawie uśrednionych odchyleń, a nie wartości maksymalnej.

#### b. Test $\chi^2$

Test ten służy do badania zgodności rozkładów. Dla rozkładów  $O$  i  $E$  wartość metryki  $\chi^2$  określa się następującym wzorem:  $\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{O_i - E_i}{\sigma_i} \right)^2$ . Za pomocą otrzymanej wartości odczytuje się z tablicy wartości prawdopodobieństwo tego, że rozkład badany i teoretyczny są zgodne.

#### c. Test urodzinowy

Test polega na sprawdzeniu jaka jest szansa, że w grupie osób znajdują się osoby, które obchodzą urodziny tego samego dnia w roku. Dla potrzeb testu grupa liczy 512 osób, a dzień roku określa się liczbą 24 bitową. Następnie zliczane są odległości pomiędzy datami urodzin. Dla dobrego generatora rozkład odległości powinien być podobny do rozkładu Poissona.

#### d. Overlapping 5 Permutations test

Test wykonywany jest na milionie 32 bitowych liczb. Ciąg dzielony jest na pięcioelementowe podciągi, każdy z ciągów może być w jednym ze 120 stanów wybranych pod względem kolejności liczb w ciągu. Poszczególne wystąpienia są zliczane, a wyniki porównywane do wyników uzyskanych dla rozkładu normalnego.

#### e. 32x32 Binary Rank test

Test ten przeprowadzany jest z wykorzystaniem macierzy 31x31. Z 31 wylosowanych liczb 32 bitowych wybiera się pierwsze bajty i zapełnia nimi macierz. Następnie liczy się rząd macierzy i sumuje ich wystąpienia. Wartości poniżej 28 są bardzo rzadkie i zliczane są razem z 28, następnie wykonywany jest Test  $\chi^2$  w odniesieniu do wartości generatora idealnego.

#### f. 6x8 Binary Rank test

Test jest wariacją testu 32x32 Binary Rank. Różnica polega na zastosowaniu innego rozmiaru macierzy dla której odpowiednio dobierane są mniejsze porcje danych.

#### g. Bitstream test

Test analizuje ciąg liczb jako elementy alfabetu dwuelementowego 0 i 1. Ciąg dzieli się na 20-literowe pokrywające się słowa. Test bada liczbę słów, które nie wystąpiły w ciągu składającym się z  $2^{21}$  pokrywających się słów dla możliwych  $2^{20}$  kombinacji. Dla generatora doskonałego suma takich słów powinna podlegać rozkładowi normalnemu o wartości oczekiwanej 141909 i odchyleniu standardowym 428. Otrzymana wariancja wyrażona jest wzorem :  $p = \frac{\text{wynik} - 141909}{428}$

**h. Overlapping Pairs Sparse Occupance test**

Metoda ta rozpatruje dwuliterowe słowa w alfabecie 1024-literowym. Każda litera wyznaczana jest z dziesięciu bitów wybranych z liczby 32-bitowej losowanej z testowanego ciągu. Generowanych jest  $2^{10}$  pokrywających się słów i obliczana jest liczba brakujących możliwych do utworzenia słów. Wynik powinien być zbliżony do rozkładu normalnego dla parametrów  $\mu = 141909$  i  $\sigma = 290$ . Wartość  $p$  wynosi  $p = \frac{\text{wynik} - 141909}{290}$ .

**i. Overlapping Quadruples Sparce Occupancy test**

Podobnie jak poprzednio, używa się słów i alfabetu, ale zmienia się liczba liter w słowie na 4 i liczba liter w alfabecie na 32. Każda litera odpowiada wybranym pięciu bitom z testowanego ciągu, którego elementami są 32-bitowe liczby. P-wartość wyraża się wzorem:  $p = \frac{\text{wynik} - 141909}{295}$ .

**j. DNA test**

Test operuje na alfabecie czteroliterowym: C, G, A, T, nawiązując w ten sposób do DNA. Litera jest ustalana na podstawie dwóch bitów z badanego ciągu, a każde słowo składa się z 10 liter. W ciągu o długości 221 pokrywających się słów zliczane są te, które nie wystąpiły. Parametry rozkładu normalnego powinny wynosić:

$$\mu = 141909; \sigma = 339. p = \frac{\text{wynik} - 141909}{339}$$

**k. Count the 1s (stream) test**

Kolejny test operujący na słowach i alfabecie, ale tworzonych na innej zasadzie. Traktuje ciąg liczb jako strumień bajtów, z których każdemu przyporządkowuje literę w zależności od tego ile dany bajt zawiera jedynek. W wyniku tego procesu otrzymuje się ciąg pokrywających się słów składających się z pięciu liter od A do E o prawdopodobieństwie wystąpienia, odpowiednio 37 256, 56 256, 70 256, 56 256 i 37 256. Istnieje 55 możliwych kombinacji tworzących słowa. Z ciągu 256000 słów wyliczamy częstotliwość z jaką pojawia się każde ze słów. Następnie na podstawie danych wzorcowych przeprowadzany jest test  $\chi^2$ .

**l. Count the 1s (byte) test**

Test analogiczny do poprzedniego z tą różnicą, że analizowany bajt wybiera się z czterobajtowej liczby. Bajt wybierany z liczby jest cyklicznie zmieniany na inny.

**m. Parking Lot test**

Test o dość intrygującej nazwie, polega na próbie zaparkowania kwadratowego samochodu o długości boku równej jednej jednostce na parkingu o wymiarach 100x100. Liczby losowe są interpretowane jako współrzędne, gdzie ma zostać zaparkowany samochód. Wyniki liczbowe to liczba  $n$  prób zaparkowania i liczba  $k$  prób udanych gdzie nie nastąpiła kolizja z samochodem już zaparkowany. Test nie został przeanalizowany całkowicie analitycznie i wzorcowe wartości zostały wyznaczone eksperymentalnie:  $n = 12000, k; \mu = 352, \sigma = 21.9$ . Rozkład  $k$  powinien przypominać rozkład normalny.

**n. Minimum Distance (2D Spheres) test**

W teście wybieranych jest  $n = 8000$  losowych punktów w kwadracie o boku 10000. Obliczona jest minimalna odległość pomiędzy  $\frac{n^2 - n}{2}$  parami punktów. Jeżeli punkty są rozmieszczone niezależnie losowo, wtedy wartość kwadratu  $d^2$  minimalnej odległości powinna mieć rozkład podobny do eksponentialnego z wartością oczekiwaną  $m = 0.995$ . Co po znormalizowaniu przy średniej  $1 - e^{-\frac{d^2}{0.995}}$  powinno przedstawiać rozkład równomierny.

**o. 3D Spheres (minimum distance) test**

Test pod niektórymi względami bardzo podobny do poprzedniego. Wybiera  $n = 4000$  losowych punktów w trójwymiarowej przestrzeni w obrębie sześcianu o boku 1000. W każdym punkcie umieszcza sferę o promieniu równym odległości do najbliższego punktu. Objętość najmniejszej sfery podlega rozkładowi podobnemu do eksponentialnego z wartością oczekiwaną  $\frac{120\pi}{3}$ . Sześcian promienia ma rozkład eksponentialny z



wartością oczekiwaną 30 (zostało to ustalone doświadczalnie). Po przekształceniu otrzymuje się do badania rozkład równomierny o średniej  $1 - e^{-\frac{r^3}{30}}$ .

**p. Squeeze test**

Liczby losowe w postaci liczb całkowitych są przekształcane na liczby zmiennoprzecinkowe ( $n = \frac{n}{n_{\max} + 1}$ , co efektywnie daje liczby z przedziału  $(0,1)$ ). Zaczynając od  $k = 2^{31}$ , test szuka wartości  $j$ , czyli liczby iteracji potrzebnych do „zredukowania”  $k$  do wartości 1, używając wyrażenia:  $k = [k * n]$ . Taki cykl jest powtarzany 1000 razy, podczas tego zliczana jest ilość wystąpień poszczególnych końcowych wartości  $j$ , które potem są porównywane do danych otrzymanych doświadczalnie wobec generatora idealnego.

**q. Sums test**

Test jest analogiczny do poprzedniego, losowe liczby całkowite są przekształcane na liczby zmiennoprzecinkowe  $U(1), U(2) \dots U(n)$ , a następnie wylicza się sumy pokrywających się podciągów składających się ze 100 elementów ciągu:  $S(1) = U(1) + \dots + U(100)$ ,  $S(2) = U(2) + \dots + U(101)$ . Tak otrzymany ciąg sum powinien charakteryzować się rozkładem normalnym.

**r. Runs test**

Test podobnie jak poprzednio najpierw przekształca ciąg liczb losowych całkowitych na liczby zmiennoprzecinkowe, potem analizuje otrzymany ciąg, przechodząc od pierwszej do ostatniej liczby, licząc przejścia, gdzie przechodził z wartości mniejszej na większą (run up) i odwrotnie (run down). Przejścia są zliczane dla sekwencji 10000 liczb. Idealny przypadek zakłada równą liczbę przejść w górę jak i w dół.

**s. Craps test**

Test rozgrywa 200000 gier „w kości”. Rzut kostką przebiega następująco: liczby losowe są zamieniane na zmiennoprzecinkowe jak poprzednio, mnożone przez 6, następnie dodaje się do wyniku 1 i usuwa część ułamkową, otrzymując liczbę całkowitą z zakresu  $(1, 6)$ . Oblicza się sumę zwycięstw i liczbę rzutów potrzebnych do zakończenia gry. Rozkład liczby zwycięstw powinien być podobny do rozkładu normalnego o wartości oczekiwanej  $\mu = 200000p$  z  $\sigma = 200000p(1 - p)$  gdzie  $p = \frac{244}{495}$ .

**t. Marsaglia and Tsang GCD test**

Uzyskuje się  $10^7$  par liczb losowych  $u$  i  $v$ . Za pomocą algorytmu Euklidesa oblicza się ich największy wspólny dzielnik:  $NWD(a, b) = a$  dla  $b = 0$  lub  $NWD(b, \text{mod}(a, b))$ , dla  $b \neq 0$  oraz liczbę kroków potrzebną do zakończenia algorytmu. Generowane są tablice wyrażające częstość występowania poszczególnych wartości NWD i liczby kroków. Rozkład NWD jest dany rozkładem  $P(i) = \frac{6}{i^2 \pi^2}$ , wartość liczby kroków jest dana rozkładem dwumianowym i jest porównywana z wzorcowymi wynikami.

**u. Timing test**

Test szybkości generowania liczb losowych pokazuje uśrednione wyniki pomiaru czasu generowania jednej liczby i ilość generowanych liczb na sekundę. Pewną prawidłowością jest to, że o wiele szybciej generowane są liczby pseudolosowe niż prawdziwie losowe. Wynika to z tego, że liczby pseudolosowe są ograniczane jedynie poprzez szybkość algorytmu i maszyny na której działa, natomiast liczby losowe są zależne od zjawisk fizycznych, których działanie może być rozłożone w czasie.

**v. Bit Persist test**

Test operuje na 256 sekwencjach 32 bitów, tworząc „maski” oznaczające, że w poprzednim kroku bit się nie zmienił. Jeżeli pod koniec sekwencji maska zawiera jedynekę oznacza to, że jeden z bitów cały czas pozostawał taki sam, co źle świadczy o generatorze, który można odrzucić jako nie dający dobrych rezultatów. Test powstał jako odpowiedź na pojawienie się pewnych generatorów, które przechodziły popularne testy podczas gdy w środowisku docelowym wykazywały brak podstawowych własności.

**w. Bit Distribution Test**

Test oblicza częstości występowania wszystkich nie pokrywających się sekwencji bitowych w liście danych liczb losowych i porównuje z teoretycznie wygenerowanym rozkładem dwumianowym, wykonując test  $\chi^2$ .

**x. Monobit test**

Test sumuje wystąpienia jedynek w ciągu testowanych liczb losowych, oblicza wartość  $p$  bezpośrednio, korzystając z funkcji błędu, zakładając że rozkład powinien mieć cechy rozkładu normalnego.

**y. Runs test 2**

Test analogiczny do Runs test z pakietu, ale operujący na bitach.

**z. Częstość występowania danych liczb w zbiorze**

Test polega na sprawdzeniu jak rozkłada się częstotliwość występowania określonej liczby, pary i trójki na przestrzeni wszystkich  $\sim 400000$  losowań z uwzględnieniem całego zbioru, określonego dnia lub miesiąca. Dane z tego testu zostały użyte przy symulacji gry sprawdzając, czy zakłady na najczęściej występujące liczby mogą dać sensowne efekty i szansę na wygraną [6].

**4. Zbiór danych**

Rozdział ten opisuje dane użyte w publikacji do przeprowadzenia badań: ich strukturę, pochodzenie oraz liczebność. Badania prowadzono na zbiorze danych z archiwalnymi wynikami losowań gry KENO Polskiego Totalizatora Sportowego. Dane archiwalne dostępne są na stronie [www.lotto.pl/keno](http://www.lotto.pl/keno) i można je pobierać w postaci wyników pojedynczego losowania. Z powodu braku możliwości pobrania jednorazowo całego zbioru danych archiwalnych, stworzono skrypt pobierający wyniki pojedynczych losowań. Z powodu zabezpieczeń stosowanych przez Totalizator Sportowy konieczne było zastosowanie trzy sekundowego interwału pomiędzy kolejnymi zapytaniami. Łącznie pobrano dane z 425 182 losowań za okres od 26-05-2008 do 22-11-2014. Dane zostały zapisane w pliku full.db z wykorzystaniem systemu zarządzania bazą danych SQLite w wersji 3.8.7.4. Baza posiadała następujące pola:

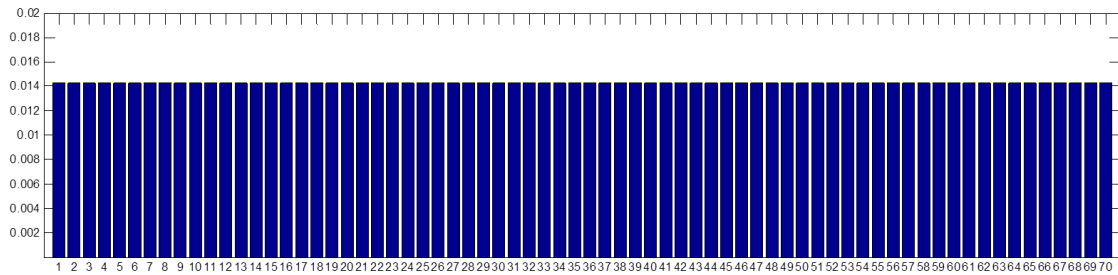
- nr\_losowania - unikalny identyfikator, zawiera numer losowania typu całkowitego,
  - data - pole zawierające datę losowania w formacie DD-MM-RR,
  - dzien - pole opisujące dzień losowania np. poniedziałek,
  - godzina - pole opisujące godzinę losowania w formacie GG:MM:SS,
  - liczba\_1..20 - dwadzieścia pól zawierające kolejne 20 liczb wylosowanych w danym losowaniu, pole typu całkowitego,

Dane z tej tabeli zostały użyte do przeprowadzenia na nich testów za pomocą baterii testów DieHarder oraz do wyliczenia za pomocą biblioteki Pandas [6] częstotliwości występowania poszczególnych liczb w losowaniu w zależności od dnia lub miesiąca.

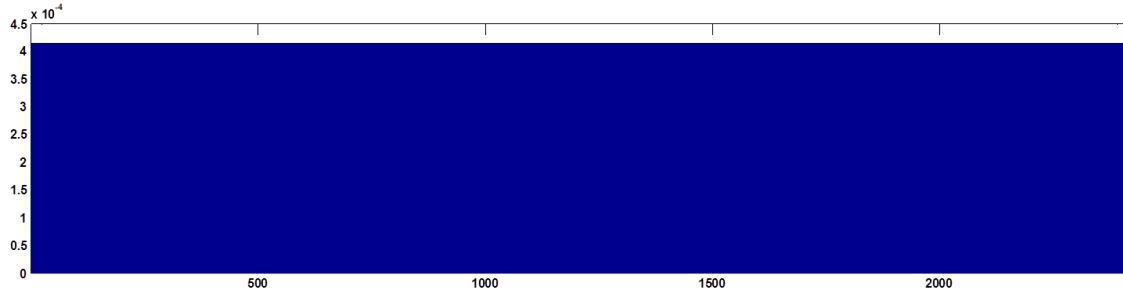
**5. Analiza archiwalnych wyników losowań**

Rozdział ten przedstawia uzyskane w wyniku badań rezultaty wraz z ich krótką interpretacją. Niestety wymogi formalne w zakresie objętości pracy nie pozwoliły na pełniejsze opisanie wyników, ale wierzymy, że dały wystarczający pogląd na to co wyniku badań uzyskano.

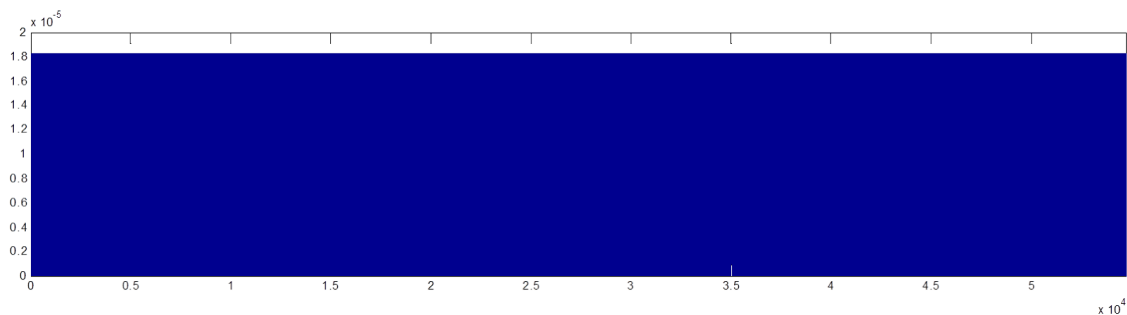
W pierwszej kolejności zbadano rozkład danych z poszczególnych losowań. Teoretyczny generator idealny losujący liczby z zakresu  $\langle 1;70 \rangle$  powinien mieć rozkład prostokątny, co jest widoczne na ilustracjach (rysunki 1-3) poniżej.



Rys 1 Wykres przedstawiający rozkład losowań dla idealnego generatora liczb z przedziału  $\langle 1;70 \rangle$ . Wysokość słupka =  $1/70$



Rys 2 Wykres przedstawiający rozkład losowań dla idealnego generatora kombinacji dwuelementowych bez powtórzeń z przedziału  $\langle 1;70 \rangle$ . Wysokość słupka =  $1/2415$



Rys 3 Wykres przedstawiający rozkład losowań dla idealnego generatora kombinacji trzejelementowych bez powtórzeń z przedziału  $\langle 1;70 \rangle$ . Wysokość słupka =  $1/54740$

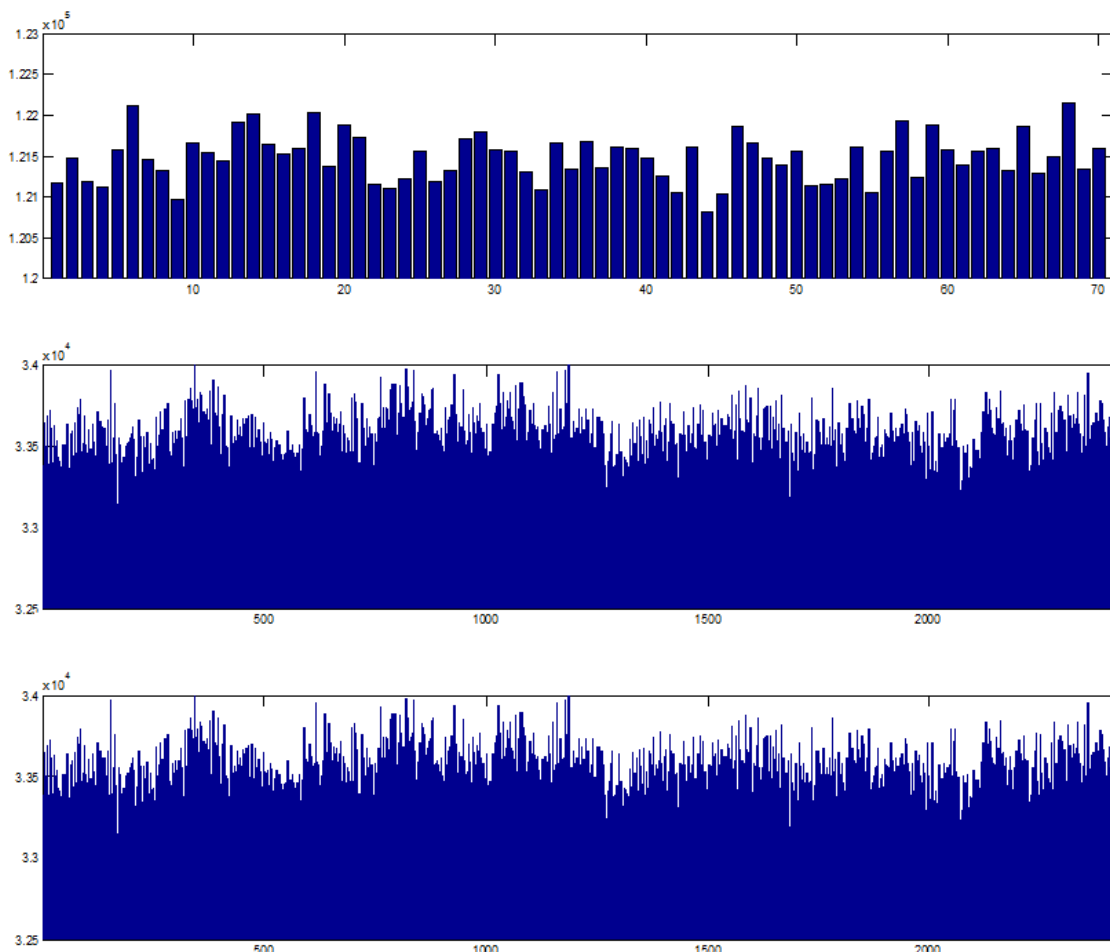
Z powyższych wykresów możliwe jest obliczenie teoretycznej liczby wystąpień każdego elementu w badanych zbiorach i podzbiorach. Liczba teoretycznych wystąpień  $W_i$  kombinacji  $n$ -elementowej dla znanej liczby losowań  $N$  to:

$$W_i = \frac{N * \binom{n}{20}}{\binom{n}{70}}$$

Dla zbiorów jedno, dwu i trójelementowych otrzymujemy, więc następującą teoretyczną liczbę wystąpień:

- Zbiór jednoelementowy: ~121480,
  - Zbiór dwuelementowy: ~33451,
  - Zbiór trójelementowy: ~8854.

Na ilustracji poniżej (rys. 5) zaprezentowano rzeczywisty rozkład wystąpień dla zbiorów jedno, dwu i trójelementowych dla badanego zbioru danych:



Rys 4 Rozkład liczebności występowania kombinacji jedno, dwu i trzejelementowych we wszystkich analizowanych losowaniach. Wszystkie wykresy zostały obcięte z dołu.

Minimalna i maksymalna liczba wystąpień to odpowiednio dla 120803 i 122160, 32741 i 34143 oraz 8483 i 9247 dla kombinacji jedno, dwu i trzejelementowych. Odchylenie od teoretycznej liczby wystąpień tych kombinacji wynosi odpowiednio -0,5573% i 0,5598% dla wylosowanych kombinacji jednoelementowych, -2,1225% i 2,0687% dla wylosowanych kombinacji dwuelementowych oraz -4,1902% i 4,4387% dla wylosowanych kombinacji trzejelementowych. Są to różnice statystycznie nieistotne więc można przyjąć, że badany zbiór danych ma rozkład identyczny bądź zbliżony do teoretycznego rozkładu idealnego, czyli w badanym przypadku prostokątnego. Podobne wyniki uzyskano dzieląc zbiór wylosowanych liczb w zależności od roku, miesiąca oraz dnia miesiąca, w którym nastąpiło losowanie- w żadnym badanym podzbiore nie zanotowano istotnych statystycznie różnic między rozkładem teoretycznym, a badanym wyników.

Kolejnym etapem analizy było zastosowanie na pozyskanym zbiorze narzędzi do testowania zbiorów losowych i generatorów liczb pseudolosowych DieHarder. Po uruchomieniu testów uzyskano rezultaty przedstawione na Wydruku 1. Uzyskane wyniki oznaczają, że badany generator można uznać za dobrze odwzorowujący rzeczywisty generator liczb losowych. Zarówno analiza statystyczna jak i powszechnie uznane metody testowania generatorów nie wykazały błędów w zachowaniu się generatora. Kolejny rozdział zostanie poświęcony przeprowadzeniu symulacji „gry w Keno” na danych testowych w celu zbadania czy możliwe jest jednak znalezienie „sposobu” na grę.

Test Number Reliability	Test Name	Test Result
-d 0	Diehard Birthdays Test	Passed
-d 1	Diehard OPERM5 Test	Passed
-d 2	Diehard 32x32 Binary Rank Test	Passed
-d 3	Diehard 6x8 Binary Rank Test	Passed
-d 4	Diehard Bitstream Test	Passed
-d 5	Diehard OPSO	Passed
-d 6	Diehard OQSO Test	Passed
-d 7	Diehard DNA Test	Passed
-d 8	Diehard Count the 1s (stream) Test	Passed
-d 9	Diehard Count the 1s Test (byte)	Passed
-d 10	Diehard Parking Lot Test	Passed
-d 11	Diehard Minimum Distance (2d Circle) Test	Passed
-d 12	Diehard 3d Sphere (Minimum Distance) Test	Passed
-d 13	Diehard Squeeze Test	Passed
-d 14	Diehard Sums Test	Passed
-d 15	Diehard Runs Test	Passed
-d 16	Diehard Craps Test	Passed
-d 17	Marsaglia and Tsang GCD Test	Passed
-d 100	STS Monobit Test	Passed
-d 101	STS Runs Test	Passed
-d 102	STS Serial Test (Generalized)	Passed
-d 200	RGB Bit Distribution Test	Passed
-d 201	RGB Generalized Minimum Distance Test	Passed
-d 202	RGB Permutations Test	Passed
-d 203	RGB Lagged Sum Test	Passed
-d 204	RGB Kolmogorov-Smirnov Test	Passed

Wydruk 1 Wydruk wyników uzyskanych za pomocą baterii testów zbiorów i generatorów losowych DieHarder

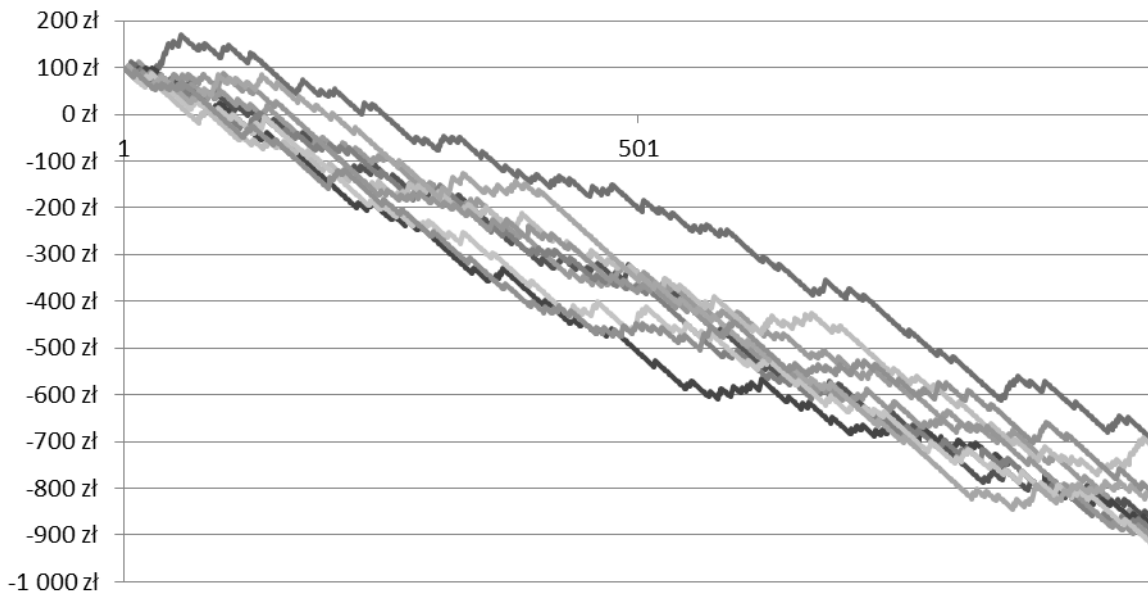
## 7. Symulacja gry w oparciu o wyniki analizy zbioru danych

Zasadniczym problemem, który poruszono w tym artykule jest odpowiedź na pytanie: „Czy istnieje sposób obstawiania wyników w grze losowej KENO tak, aby bilans gry był dodatni, tym samym wykazując istnienie luki w generatorze liczb pseudolosowych pozwalający nam „przewidywać” przyszłość i wygrywać?”

Aby odpowiedzieć na to pytanie stworzono skrypt w języku Python z wykorzystaniem biblioteki Pandas pozwalający na zasymulowanie gry w KENO. W tym celu pobrano bardziej aktualne wyniki (10 000 wyników podzielone na 10 plików po 1000 zakładów, które posłużyły za zbiór treningowy weryfikujący jakość metody grania na najczęstsze liczby). Do symulacji zdecydowano się wybrać najbardziej korzystny tryb rozgrywki, czyli obstawienie dwóch liczb za pojedynczą stawkę (2 zł). W przypadku wytypowania poprawnej dwójki wygrana wynosiła 14 zł, a w przypadku przegranej stawka (2 zł) przepadała. Symulacja została przeprowadzona 10 razy (osobno dla każdego 1000 wyników) i zakładała obstawienie tysiąca zakładów dla każdego pliku z zakładami. Wykres (rys 6) przedstawia uzyskane w wyniku symulacji wyniki.

Symulacja potwierdziła to co wcześniej wykazały przeprowadzone testy. Strategia polegająca na obstawianiu zakładów na najczęściej występujące liczby nie jest strategią wygrywającą. Stosunkowo szybko, bo już po około stu losowaniach, budżet przyjęty w symulacji ulegał wyczerpaniu, a gdyby rzeczywiście gra miała trwać 1000 losowań to ostatecznie bilans gry wyniósłby około -900 zł. Można, więc stwierdzić, że ta metoda grania nie jest zbyt skuteczna, a wręcz może prowadzić do poważnych problemów finansowych.





Rysunek 5 Wyniki stanu konta podczas przebiegu symulacji gry w KENO dla dziesięciu kolejnych zestawów po 1000 kolejnych losowań. Losowania od 426000 do 435600.

## 7. Podsumowanie

Mimo iż badania nie pozwoliły udowodnić wadliwości generatora liczb pseudolosowych zastosowanego w grze KENO to same badania można uznać za wartościowe. Pozwoliły one bowiem wykazać jak łatwo za pomocą ogólnodostępnych narzędzi oraz elementarnej wiedzy z zakresu statystyki przeprowadzić w miarę dokładną analizę jakości używanego generatora liczb pseudolosowych lub zaimplementowanej metody generującej np. token. Mamy nadzieję, że publikacja przyczyni się do zwiększenia wiedzy na temat testowania generatorów bezpieczeństwa wśród zwykłych twórców stron internetowych, a tym samym pozwoli im podnieść poziom bezpieczeństwa oferowanych przez nich usług.

## 8. Bibliografia

- [1] Metody oceny jakości generatorów liczb losowych, Maciej Pawlik, Wydział fizyki i informatyki stosowanej, AGH Kraków
- [2] Analiza właściwości statystycznych sygnałów pseudolosowych generatorów zbudowanych na rejestrach przesuwanych, R Stępień, J Walczak - Poznan University of Technology Academic Journals No 73, 2013
- [3] Zwierko A.: Testowanie generatorów pseudolosowych – wybrane programowe pakiety testów statystycznych, VII Krajowa Konferencja Zastosowań Kryptografii, Warszawa, maj 2003, ss:1-20.
- [4] Random Number Generators: An Evaluation and Comparison of Random.org and Some Commonly Used Generators, Charmaine Kenny, Trinity College Dublin, 2005
- [5] Oficjalna strona gry KENO Polskiego Totalizatora Sportowego: [www.lotto.pl](http://www.lotto.pl)
- [6] Strona biblioteki Pandas: <http://pandas.pydata.org/>
- [7] Pseudorandom sequence generator based on the Chen chaotic system, HP Hu, LF Liu, ND Ding - Computer Physics Communications, 2013



## OPTYMALIZACJA WARIANTOWA ALGORYTMU MES DLA MIKROKONTROLERA

Autor: Waldemar Mucha<sup>a</sup>

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Waław Kuś, Prof. Pol. Śl.

<sup>a</sup>Institut Mechaniki i Inżynierii Obliczeniowej

Wydział Mechaniczny Technologiczny

Politechnika Śląska

e-mail: waldemar.mucha@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** metoda elementów skończonych, mikrokontroler, optymalizacja wariantowa, obliczenia czasu rzeczywistego, system wbudowany

**Streszczenie:** Przetwarzanie danych w czasie rzeczywistym przez mikrokontrolery jest powszechnie obecne w wielu zastosowaniach życia codziennego. Ze względu na niską wydajność obliczeniową mikrokontrolerów, algorytmy na nich zaimplementowane muszą być możliwie najprostsze. Przetwarzanie danych w czasie rzeczywistym umożliwia natychmiastowe reakcje na dynamiczne zmiany procesów kontrolowanych przez mikrokontroler. Niniejsza praca skupia się nad możliwością zaimplementowania Metody Elementów Skończonych do algorytmów mikrokontrolerów w zadaniach sterowania. Moc obliczeniowa mikrokontrolerów rośnie, otwierają się nowe możliwości dla algorytmów wykonujących dużą liczbę operacji zmiennoprzecinkowych.

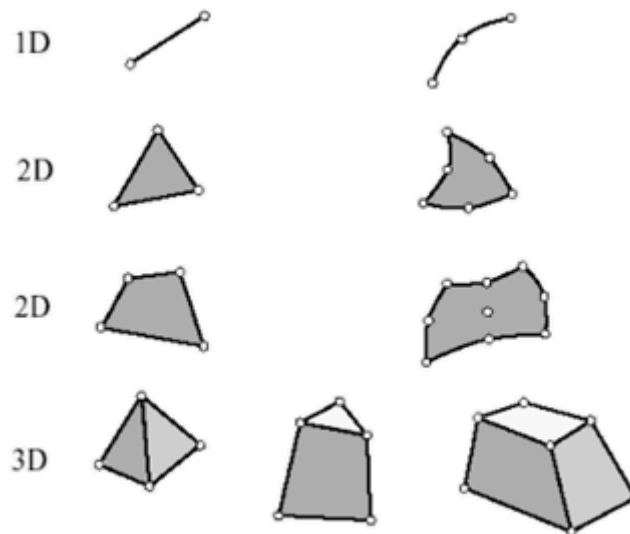
W niniejszej pracy zaprezentowano koncepcję zastosowania Metody Elementów Skończonych (MES) w algorytmach czasu rzeczywistego dla mikrokontrolerów oraz uzyskane wyniki dotyczące optymalizacji algorytmu Metody Elementów Skończonych (pod względem czasu jego wykonywania), biorąc pod uwagę wydajność obliczeniową oraz architekturę mikrokontrolera. W opisywanych zastosowaniach algorytmy MES wymagają optymalizacji pod względem czasu ich wykonywania, ponieważ w przypadku czasu rzeczywistego często każda milisekunda ma duże znaczenie. Przedstawiono koncepcje optymalizacji na niemal każdym kroku algorytmu MES, a w przykładzie numerycznym zweryfikowano niektóre z nich.

## COMBINATORIAL OPTIMIZATION OF FEM ALGORITHM FOR MICROCONTROLLER

**keywords:** Finite Element Method, microcontroller, combinatorial optimization, real time computations, embedded system

## 1. Wprowadzenie

Metoda Elementów Skończonych (MES) jest to metoda numeryczna, pozwalająca na rozwiązywanie układów równań różniczkowych w sposób przybliżony. Jako że wiele zjawisk i procesów fizycznych opisywanych jest przez układy równań różniczkowych, metoda ma szerokie zastosowania w wielu dziedzinach: mechanice konstrukcji (do symulacji naprężeń, odkształceń, przemieszczeń), przepływie ciepła, przepływie cieczy, elektrostatyce, akustyce itd. MES polega na dyskretyzacji, czyli podziale dziedziny na tzw. elementy skończone, dla których rozwiązanie można przybliżyć przez znane funkcje. Obliczenia MES mogą być przeprowadzane w przestrzeni jednowymiarowej (1D), dwuwymiarowej (2D) oraz trójwymiarowej (3D). Typy najczęściej używanych elementów skończonych dla każdego rodzaju przestrzeni przedstawiono na rys. 1 [1, 2, 3].



Rysunek 1. Typy elementów skończonych

Przetwarzanie danych w czasie rzeczywistym przez mikrokontrolery oraz systemy wbudowane jest powszechnie obecne w wielu zastosowaniach profesjonalnych oraz w życiu codziennym. Ze względu na niską wydajność obliczeniową mikrokontrolerów algorytmy na nich zaimplementowane muszą być możliwie najprostsze. Przetwarzanie danych w czasie rzeczywistym umożliwia natychmiastowe reakcje na dynamiczne zmiany zachodzące w kontrolowanych procesach. Niniejsza praca skupia się nad możliwością zaimplementowania Metody Elementów Skończonych do algorytmów mikrokontrolerów w zadaniach sterowania. Moc obliczeniowa mikrokontrolerów rośnie, otwierają się nowe możliwości dla algorytmów wykonujących dużą liczbę operacji zmiennoprzecinkowych. Zaobserwować można, iż coraz częściej mikrokontrolery i systemy wbudowane wyposażone są w procesory wielordzeniowe, umożliwiające równoległe obliczenia. MES jest metodą, która pozwala to wykorzystać.

Metoda Elementów Skończonych Czasu Rzeczywistego (RTFEM – Real Time Finite Element Method) jest obecnie mało popularną metodą. W literaturze można znaleźć niewiele przykładów jej zastosowań, a zastosowań dla mikrokontrolerów i systemów wbudowanych nie znaleziono w ogóle. Algorytmy czasu rzeczywistego wykorzystujące MES znajdują obecnie zastosowanie w chirurgii (zwykle w celach szkoleniowych do symulacji odkształceń przy wykonywaniu różnych zabiegów), w symulacjach przepływu ciepła dla różnych procesów, w kontroli jakości w produkcji, w sterowaniu robotów. Algorytmy te nie zawsze wykorzystują bezpośrednio RTFEM, czasem są to modele zbudowane na wynikach wcześniej przeprowadzonych analiz MES [4-9].

Głównym problemem w RTFEM jest złożoność metody. Jej komputerowa implementacja wymaga wykonania dużej liczby operacji zmiennoprzecinkowych (tym większej, im więcej stopni swobody ma analizowany układ). Wynika z tego, że chcąc zwiększyć dokładność (podzielić układ na większą liczbę elementów skończonych), zwiększy się czas symulacji. Biorąc powyższe pod uwagę, staje się oczywiste, iż

algorytmy RTFEM należy zoptymalizować pod względem czasu ich wykonywania i tego właśnie będzie dotyczył przykład numeryczny w niniejszym artykule.

## 2. Optymalizacja algorytmu MES

W metodzie elementów skończonych aproksymuje się układ równań różniczkowych, wraz z warunkami brzegowymi, układem równań algebraicznych. W ten sposób zadany problem jest łatwiejszy do rozwiązania. Układ równań algebraicznych zapisywany jest w postaci macierzowej. Dla analiz mechanicznych jest to równanie macierzowe:

$$\mathbf{K}\mathbf{q} + \mathbf{C}\dot{\mathbf{q}} + \mathbf{M}\ddot{\mathbf{q}} = \mathbf{F}, \quad (1)$$

gdzie  $\mathbf{K}$  jest macierzą sztywności,  $\mathbf{C}$  - macierzą tłumienia,  $\mathbf{M}$  - macierzą bezwładności,  $\mathbf{q}$  - wektorem nieznanych przemieszczeń,  $\dot{\mathbf{q}}$  - wektorem prędkości,  $\ddot{\mathbf{q}}$  - wektorem przyspieszeń,  $\mathbf{F}$  - wektorem obciążeń [1, 2].

Algorytmy pozwalające na rozwiązanie równania (1) (np. metoda Newmarka, Wilsona, metoda różnic skończonych) polegają na rozwiązaniu tego równania dla każdej dyskretnej chwili czasu, sprowadzając je do typowej postaci:

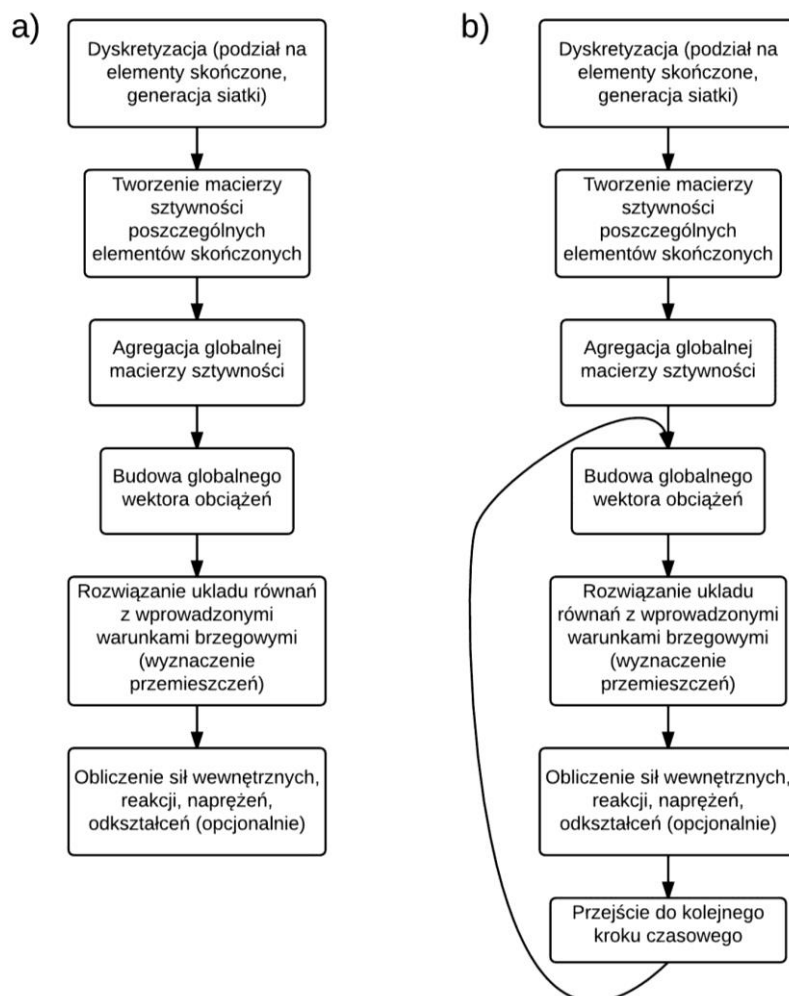
$$\mathbf{A}\mathbf{x} = \mathbf{B}, \quad (2)$$

gdzie  $\mathbf{x}$  jest niewiadomą [1, 2].

W przypadku statyki równanie (1) można przedstawić w postaci (2):

$$\mathbf{K}\mathbf{q} = \mathbf{F}, \quad (3)$$

ponieważ nie uwzględnia się wpływu bezwładności oraz tłumienia.



Rys 2. Algorytm MES dla mechaniki: a) zagadnienie statyczne, b) zagadnienie quasi-statyczne

W przypadku mechaniki ciała stałego algorytm MES przedstawiony został na rys. 2. Wzięte zostały pod uwagę dwa przypadki zagadnień: zagadnienie statyczne oraz quasi-statyczne (bada się zmienność zjawiska w czasie, jednakże dla każdego kroku czasowego rozwiązuje się zadanie statyczne).

Niemal każdy z etapów przedstawionych w algorytmach na rys. 2 można zoptymalizować pod względem czasu wykonywania na mikrokontrolerze. Optymalizacja polegać będzie na zminimalizowaniu operacji zmiennoprzecinkowych, które mikrokontroler musi wykonać podczas algorytmu.

Przy dyskretyzacji należy pamiętać, że im gęstsza siatka, tym dokładniejsze wyniki, ale dłuższy czas obliczeń. Należy zatem tak dobrać gęstość siatki, aby wyniki były wystarczająco dokładne.

Zależność pomiędzy siłami w elementach a przemieszczeniami określa macierz sztywności. Tworzenie globalnej (dla całego układu) macierzy sztywności odbywa się przez agregację, czyli proces scalania lokalnych (dla poszczególnych elementów) macierzy sztywności. Agregacja polega na wpisywaniu poszczególnych elementów z lokalnych macierzy sztywności do macierzy globalnej zgodnie z translacją numeracji lokalnej stopni swobody (węzły elementów skończonych posiadają określoną ilość stopni swobody w zależności od typów elementów skończonych) do numeracji globalnej [3]. Najlepiej ten proces przeprowadzić na mikrokontrolerze poprzez zainicjowanie globalnej macierzy sztywności, której wszystkie elementy są równe zero i dodawanie w pętli odpowiednich wartości do odpowiednich jej elementów. W pętli każda iteracja będzie odpowiadała kolejnemu elementowi skończonemu, w każdej iteracji wyznaczone będą wartości elementów lokalnych macierzy sztywności, jednakże wartości te będą bezpośrednio dodawane w odpowiednie miejsca macierzy globalnej, bez potrzeby tworzenia samych macierzy lokalnych. Proces ten można zoptymalizować poprzez jego zrównoleglenie - w przypadku technologii wielordzeniowych w tym samym czasie można analizować różne elementy skończone na różnych rdzeniach. Jest to szczególnie istotne, gdy układ ma dużo (np. kilkaset tysięcy) stopni swobody, gdyż w równaniu (będącym rozwiniętą postacią równania (3)):

$$\begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} & \dots & K_{1i} & \dots & K_{1n} \\ K_{21} & K_{22} & \dots & K_{2i} & \dots & K_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots \\ K_{i1} & K_{i2} & \dots & K_{ii} & \dots & K_{in} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots \\ K_{n1} & K_{n2} & \dots & K_{ni} & \dots & K_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_i \\ \vdots \\ u_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \vdots \\ F_i \\ \vdots \\ F_n \end{bmatrix} \quad (4)$$

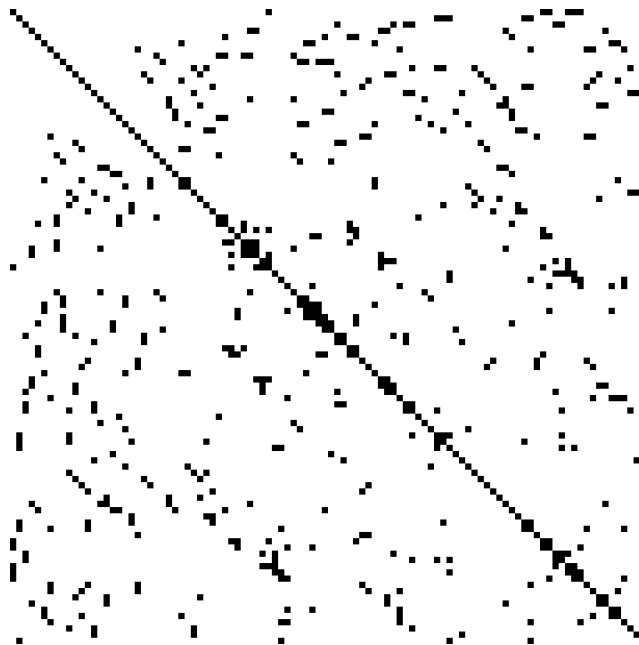
$n$  oznacza liczbę stopni swobody.

Przed rozwiązaniem równania (4) należy do niego wprowadzić warunki brzegowe. Warunki brzegowe wprowadzić można poprzez modyfikację równania (4) na dwa sposoby: wykorzystując metodę eliminacji bądź metodę funkcji kary. W przypadku metody eliminacji, jeśli  $i$ -ty stopień swobody został odebrany, to z macierzy sztywności wykreśla się  $i$ -ty wiersz oraz  $i$ -tą kolumnę, jak również z wektorów przemieszczeń i sił usuwa się  $i$ -ty element, oraz w niektórych przypadkach zmienia się wartości pozostałych elementów w wektorze sił. W ten sposób zmniejsza się wymiar układu równań o liczbę warunków brzegowych. W przypadku metody funkcji kary, jeśli  $i$ -ty stopień swobody został odebrany, to modyfikuje się w macierzy sztywności element  $K_{ii}$  poprzez dodanie do niego względnie dużej wartości oraz w niektórych przypadkach zmienia się element  $F_i$  wektora sił. Aby zoptymalizować algorytm MES dla mikrokontrolera, należy się zastanowić, którą z opisanych wyżej metod użyć celem wprowadzenia warunków brzegowych. Metoda funkcji kary jest łatwiejsza w implementacji, jednakże w przypadku, gdy warunki brzegowe odbierają znaczną liczbę stopni swobody, wykorzystanie metody eliminacji może się okazać lepszym rozwiązaniem niż zastosowanie metody funkcji kary, gdyż zmniejsza ona wymiar układu równań do rozwiązania, a tym samym może powodować zmniejszenie liczby operacji zmiennoprzecinkowych, które muszą zostać wykonane przez mikrokontroler [3].

Bardzo istotnym etapem optymalizacji jest wybór odpowiedniej metody do rozwiązania równania macierzowego (4). Układ równań zapisany w postaci macierzowej (2) może zostać rozwiązany numerycznie poprzez odwrócenie macierzy  $A$ , jednakże proces numerycznego odwracania macierzy jest bardzo wymagający pod względem obliczeniowym i bywa niestabilny, dlatego zaleca się stosowanie innych metod. Metody rozwiązywania układów równań typu (2) można podzielić na dwie grupy: metody bezpośrednie oraz metody iteracyjne. Metody bezpośrednie polegają zwykle na takim przekształcaniu równania (2), aby macierz główna układu  $A$  zapisana była w prostej postaci, np. diagonalnej, trój przekątnej czy trójkątnej. Do popularnych



metod bezpośrednich należą np. metoda eliminacji Gaussa, metoda dekompozycji Cholesky'ego czy metoda dekompozycji LDLT. Metody iteracyjne polegają zaś na wyznaczaniu ciągu kolejnych przybliżeń rozwiązania. W każdej iteracji wyznacza się przybliżone rozwiązanie, które jest bliższe dokładnemu niż to wyznaczone w poprzedniej iteracji. Obliczenia prowadzi się aż do czasu otrzymania rozwiązania wystarczająco bliskiego dokładnemu (można to stwierdzić stosując odpowiednio dobrane warunki zatrzymania). Do popularnych metod iteracyjnych należą np. metoda Gaussa-Seidla, metoda nadrelaksacji czy metoda gradientów sprzężonych (stosowana dla macierzy symetrycznych, dająca szczególnie dobre rezultaty dla macierzy rzadkich, szczególnie więc odpowiednia dla MES, gdzie macierze zwykle są rzadkie i symetryczne). Aby wybrać dobrą metodę do konkretnego zadania, należy wziąć pod uwagę wymaganą szybkość oraz dokładność obliczeń. Jeśli bardzo duża dokładność wyników jest wymagana lub macierz sztywności jest niewielka (do kilkuset wierszy i kolumn, w zależności od liczby elementów niezerowych), to metody bezpośrednie sprawdzą się o wiele lepiej niż iteracyjne. Dla dużych macierzy metody iteracyjne są zwykle o wiele szybsze i skuteczniejsze niż metody bezpośrednie [10, 11, 12].



Rysunek 3. Przykład macierzy rzadkiej w MES (zadanie 2D)<sup>1</sup>

Ostatnim zabiegiem optymalizacji, jaki sugeruje się wprowadzić, jest reprezentacja macierzy rzadkich. Jak wspomniano wcześniej, w MES macierze są zwykle rzadkie i symetryczne. Przykład macierzy rzadkiej w MES przedstawia rys. 3, na którym elementy niezerowe zostały oznaczone na czarno. Rysunek 4 przedstawia zasadę reprezentacji macierzy rzadkich na przykładzie małej macierzy rzadkiej i symetrycznej. Przechowywanie całej tej macierzy w pamięci mikrokontrolera jest bezcelowe. Przede wszystkim, jeśli macierz jest symetryczna to można pozbyć się z pamięci jej elementów nad bądź pod główną przekątną, czyli prawie połowy. Poza tym przechowywanie w pamięci wszystkich elementów zerowych w przypadku macierzy rzadkich również nie jest wskazane, ponieważ nie tylko zajmują one niepotrzebne miejsca w pamięci, ale także powodują wykonywanie niepotrzebnych operacji zmiennoprzecinkowych, np. mnożenie przez elementy zerowe macierzy sztywności w MES podczas rozwiązywania układu równań. Wystarczy więc przechowywać w pamięci elementy niezerowe - zostały one zaznaczone kolorem żółtym na rys. 4b. Macierz rzadką można więc zapisać za pomocą trzech wektorów, jak przedstawiono na rys. 4c. Wektor  $A_{rep}$  zawiera kolejne elementy niezerowe macierzy  $A$ . Wektor  $A_{index}$  posiada tyle elementów, ile wierszy ma macierz  $A$ ;  $i$ -ty element wektora  $A_{index}$  zawiera numer elementu

<sup>1</sup> „Finite element sparse matrix” autorstwa Oleg Alexandrov - self-made, with en:Matlab. Licencja Domena publiczna na podstawie Wikimedia Commons - [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Finite\\_element\\_sparse\\_matrix.png#mediaviewer/File:Finite\\_element\\_sparse\\_matrix.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Finite_element_sparse_matrix.png#mediaviewer/File:Finite_element_sparse_matrix.png)

wektora  $A_{rep}$ , który zawiera pierwszy niezerowy element  $i$ -tego wiersza macierzy  $A$ . Wektor  $A_{col}$  ma taki sam wymiar jak wektor  $A_{rep}$ ; wartość  $i$ -tego elementu wektora  $A_{col}$  odpowiada numerowi kolumny  $i$ -tego elementu wektora  $A_{rep}$  w oryginalnej macierzy  $A$ . Dzięki takiej reprezentacji macierzy rzadkich można znacznie zmniejszyć liczbę operacji zmiennoprzecinkowych do wykonania przez mikrokontroler, zwłaszcza w przypadku zadań z dużą liczbą stopni swobody [13, 14, 15].

a)

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 5 & 0 & 4 & 0 \\ 5 & 1 & 0 & 0 & -4 \\ 0 & 0 & 0 & 5 & 0 \\ 4 & 0 & 5 & 1 & 0 \\ 0 & -4 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

b)

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 5 & 0 & 4 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -4 & \\ & & & 5 & 0 \\ & & & 1 & 0 \\ & & & & 0 \end{pmatrix}$$

c)

$$A_{rep} = (5 \quad 4 \quad 5 \quad 1 \quad -4 \quad 5 \quad 4 \quad 5 \quad 1 \quad -4)$$

$$A_{index} = (1 \quad 3 \quad 6 \quad 7 \quad 9)$$

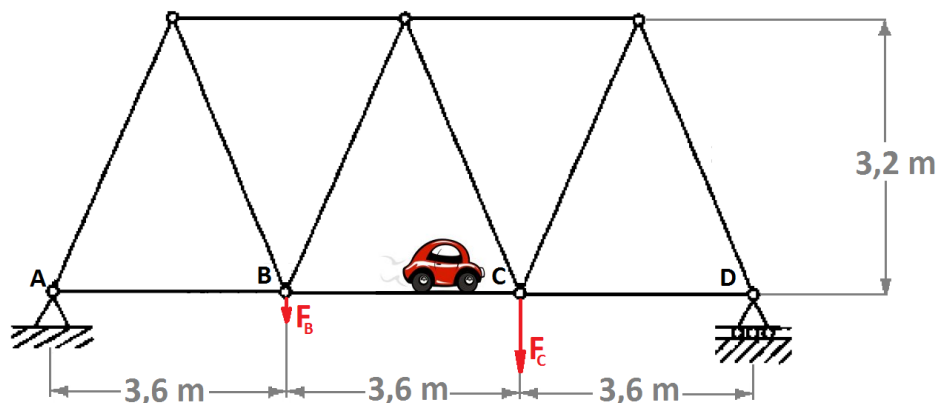
$$A_{col} = (2 \quad 4 \quad 1 \quad 2 \quad 5 \quad 4 \quad 1 \quad 3 \quad 4 \quad 1)$$

Rysunek 4. Reprezentacja macierzy rzadkich: a) przykład macierzy rzadkiej i symetrycznej, b) elementy macierzy, które należy trzymać w pamięci, c) reprezentacja macierzy rzadkiej za pomocą 3 wektorów

### 3. Przykład numeryczny

Przykład numeryczny dotyczy zadania MES rozwiązywanego na mikrokontrolerze i porównania czasów wykonywania algorytmu dla różnych wariantów jego implementacji.

Przykład numeryczny stanowi most (kratownicę), przez który przejeżdża pojazd (rysunek5). Zadaniem jest obliczenie przemieszczeń węzłów kratownicy w czasie rzeczywistym (wyniki dla danej pozycji pojazdu dostępne przed osiągnięciem pozycji przez pojazd) – zakłada się 300 położeń pojazdu pomiędzy punktami A i D. Obciążenie od masy pojazdu rozkłada się na dwa węzły (między którymi znajduje się pojazd, proporcjonalnie do odległości do nich) lub jeden węzeł (jeśli środek masy pojazdu jest tuż nad nim).



Rysunek 5. Przykład numeryczny

Analiza MES przeprowadzona została na mikrokontrolerze STM32F429I-DISCOVERY (rysunek 6). Obciążenie mostu traktuje się jako quasi-statyczne, czyli statyczna analiza wytrzymałościowa jest przeprowadzana dla każdej pozycji pojazdu. Równanie macierzowe MES typu (2) dla każdej pozycji pojazdu zostało rozwiązane Metodą Eliminacji Gaussa i Metodą Gradientów Sprzężonych. Oba algorytmy zostały zoptymalizowane pod względem czasu obliczeń, a wyniki zostały przedstawione w tabeli 1.



Rysunek 6. Mikrokontroler STM32F429I-DISCOVERY

Tabela 1. Czasy obliczeń dla różnych wersji algorytmu

Algorytm	Czas obliczeń
Metoda Eliminacji Gaussa	15,42 s
Metoda Eliminacji Gaussa z uprzednio zmienioną macierzą sztywności	8,47 s
Metoda Gradientów Sprzężonych	135,15 s
Metoda Gradientów Sprzężonych z reprezentacją macierzy rzadkich	133,56 s
Metoda Gradientów Sprzężonych z uwarunkowaniem wstępnym	119,97 s

Pierwszym wnioskiem jest, że Metoda Eliminacji Gaussa okazała się, jak przewidywano, o wiele lepszym algorytmem dla powyższego zadania, ponieważ macierz sztywności jest niewielka. Należy zauważyć, że w każdym z 300 zadań lewa strona równania (1) była taka sama (zmieniał się tylko wektor obciążeń). Biorąc to pod uwagę, wystarczyło tylko raz zmienić macierz sztywności zgodnie z algorytmem Eliminacji Gaussa, a w każdym przypadku obciążenia modyfikować jedynie wektor obciążeń. To ulepszenie w programie pozwoliło skrócić czas jego wykonywania o 45%.

Algorytm wykorzystujący Metodę Gradientów Sprzężonych również został poprawiony. Pierwsza modyfikacja dotyczyła wprowadzenia reprezentacji macierzy rzadkich do programu. Operacja ta poskutkowała skróceniem czasu obliczeń o 1,2%. Drugie usprawnienie dotyczyło implementacji prekognicji. Iteracyjne metody bazują na zwracaniu coraz dokładniejszych rozwiązań w kolejnych iteracjach. W pierwszej wersji algorytmu warunkiem początkowym było, że wszystkie wartości przemieszczeń są zerowe. Prekognicja polega na wprowadzeniu przewidywanej wartości bliższej rozwiązaniu niż domyślna do warunku początkowego. W tym przypadku, w analizie quasi-statycznej, każde kolejne obciążenie niewiele różni się od poprzedniego, więc wynik przemieszczeń z poprzedniego położenia pojazdu stanowił warunek startowy dla kolejnego położenia pojazdu. Ta modyfikacja algorytmu spowodowała jego przyspieszenie o 11,2%.

#### 4. Podsumowanie

Optymalizacja algorytmu MES jest niezbędna w zastosowaniach czasu rzeczywistego, nawet jeśli przynosi minimalny zysk czasowy, ponieważ w algorytmach czasu rzeczywistego często każda milisekunda ma znaczenie.

Zaproponowane w przykładzie numerycznym modyfikacje algorytmów podnoszą wydajność w sposób wyraźnie zauważalny. Dla przedstawionego przykładu numerycznego Metoda Eliminacji Gaussa dała o wiele lepsze rezultaty niż metoda Gradientów Sprzężonych, gdyż czas obliczeń zmalał około 14-krotnie. Potwierdza

się więc założenie, iż dla układów o niewielu stopniach swobody należy stosować metody bezpośrednie do rozwiązywania macierzowego układu równań. Wprowadzenie reprezentacji macierzy rzadkich poskutkowało niewielką poprawą, jednakże podejrzewa się, iż dla układów o większej liczbie stopni swobody ta poprawa będzie znaczniejsza.

W przyszłych badaniach autor planuje w dalszym ciągu pracować nad optymalizacją algorytmów MES dla mikrokontrolerów, w tym dla układów o dużej liczbie stopni swobody. Jednym z pomysłów jest reprezentacja wszystkich stałych i zmiennych w algorytmie dla mikrokontrolera za pomocą formatu liczb całkowitych (przy zastosowaniu skalowania). Podejrzewa się, iż zabieg ten może spowodować znaczny wzrost szybkości wykonywania algorytmu, ponieważ operacje na liczbach całkowitych wykonują się o wiele szybciej niż na liczbach zmiennoprzecinkowych.

### Literatura

- [1] Zienkiewicz, O. C., Taylor R. L., *The Finite Element Method, Volume 1: The Basis*, Fifth Edition, Butterworth-Heinemann, 2000
- [2] Rakowski, G., Kacprzyk Z., *Metoda Elementów Skończonych w mechanice konstrukcji*, Oficyna wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 1993
- [3] Chandrupatla, T. R., Belegundu, A. D., *Introduction to Finite Elements In Engineering*, Fourth Edition, Pearson, Upper Saddle River, 2012
- [4] Vigneron, L. M., Verly, J. G., Warfield, S. K., *Modelling Surgical Cuts, Retractions, and Resections via Extended Finite Element Method*, MICCAI, 2004, LNCS 3217, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004, 311-318
- [5] Lapeer, R.J., Gasson, P.D., Karri, V., *Simulating plastic surgery: From human skin tensile tests, through hyperelastic finite element models to real-time haptics*, *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 2010,103, 208-216
- [6] Isobe, Y., Watanabe, H., Yamazaki, N., XiaoWei, L., Kobayashi, Y., Miyashita, T., Hashizume, M., Fujie, M. G., *Real-Time Temperature Control System Based on the Finite Element Method for Liver Radiofrequency Ablation: Effect of the Time Interval on Control*, *Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC), 35th Annual International Conference of the IEEE*, 2013, 392-396
- [7] Kim, S. K., Cho, D. W., *Real-Time Estimation of Temperature Distribution in a Ball-Screw System*, Pergamon, *Int. K. Mach. Tools Manufact.*, vol. 37, No. 4, 1997, 451-464
- [8] Jaramillo, A.E., Boulanger, P, Prieto, F., *On-line 3-D system for the inspection of deformable parts*, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 57, 2011, 1053-1063.
- [9] Duriez, C., *Control of elastic soft robots based on real-time finite element method*, *Robotics and Automation (ICRA)*, 2013, 3982-3987.
- [10] Golub, G. H., Van Loan, C. F., *Matrix Computations*, Third Edition, The Johns Hopkins University Press, 1996
- [11] Majchrzak, E., Mochnacki, B, *Metody numeryczne. Podstawy teoretyczne, aspekty praktyczne i algorytmy*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2004
- [12] Saad, Y., *Iterative Methods for Sparse Linear Systems*, Second Edition, Society for Industrial and Applied Mathematics, 2003
- [13] Bank, R. E., Douglas, C. C., *Sparse Matrix Multiplication Package (SMMP)*, 2001, <http://www.mgnet.org/~douglas/Preprints/pub0034.pdf> (z dn. 01.12.2014 r.)
- [14] Tewarson, R. P., *Sparse Matrices*, Mathematics in Science & Engineering series, Academic Press Inc.. 1973
- [15] Golub, G. H., Van Loan, C. F., *Matrix Computations*, third edition, Baltimore: Johns Hopkins, 1996

## FORMOWANIE WTRYSKOWE TLENKU GLINU

Autor/Autorzy: Jagoda Krzysteczko <sup>a</sup>, Barbara Nieradka <sup>b</sup>, Magdalena Macek <sup>b</sup>

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Grzegorz Matula prof. Pol.Śl. <sup>a</sup>,

m. dr h.c. prof. zw. dr hab. inż. Leszek A. Dobrzański <sup>b</sup>.

<sup>a</sup> Zakład Materiałów Nanokrystalicznych i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

<sup>b</sup> Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

Wydział Mechaniczny Technologiczny

Politechnika Śląska

e-mail: jagoda.krzysteczko@polsl.pl, barbara.nieradka@polsl.pl, magdalena.macek@polsl.pl,

**Słowa Kluczowe:** metalurgia proszków, tlenek glinu, formowanie wtryskowe proszku, metodą formowania proszków ceramicznych, środki wiążące.

### **Streszczenie:**

Celem badania jest dostarczenie informacji o procesie formowania wtryskowego tlenku glinu. W pierwszej kolejności proszek tlenku glinu został zmieszany z środkami wiążącymi składającymi się z mieszaniny polipropylenu (PP), parafiny (PW) i kwasu stearynowego (SA) w wyciśnarce dwuślismakowej w temperaturze 155°C. Udział objętościowy proszku tlenku glinu mieścił się w granicach 40-50% , udział objętościowy polipropylenu wynosił 20-34% . Stężenia kwasu stearynowego w mieszaninie wynosiło 6%. W kolejnym etapie ujednorodniona mieszanina została wtrysnięta do formy. Następnie lepiszcze zostało usunięte w procesie degradacji cieplnej oraz kombinacji degradacji chemicznej i cieplnej. Cykl degradacji termicznej został przeprowadzony w oparciu o wyniki analizy termogravimetrycznej dla poszczególnych składników lepiszcza. Po przeprowadzonej degradacji spoiwa, kształtki ceramiczne poddano procesowi spiekania w temperaturze 1400°C, stosując szybkość ogrzewania 0,5°C/min.

## INJECTION MOULDING OF ALUMINA

**Keywords:** powder metallurgy, alumina, powder injection molding, ceramic injection molding, binders.



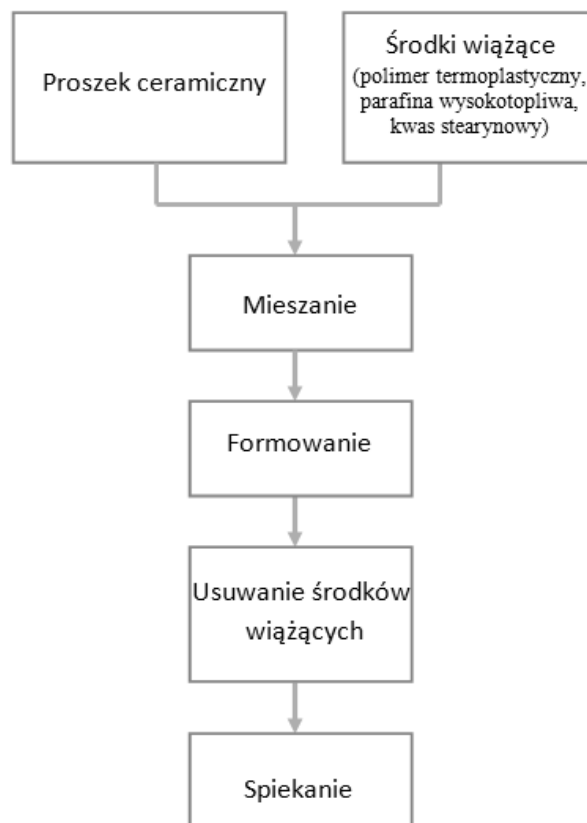
## Wprowadzenie

Metoda wtryskiwania proszków (Powder Injection Molding - PIM) jest nową metodą formowania proszków ceramicznych (Ceramic Injection Molding - CIM) i metalicznych (Metal Injection Molding - MIM). Proces PIM jest połączeniem dwóch technologii: wtrysku tworzyw sztucznych i metalurgii proszków. Metoda wtryskiwania proszków jest możliwa dzięki stosowanym środkom wiążącym, które składają się głównie z polimeru termoplastycznego o udziale procentowym w zakresie 30-55%. Ilość użytych środków wiążących jest zależna od rodzaju użytego proszku ceramicznego lub metalicznego, kształtu ziaren, jego zwilżalności, powierzchni właściwej oraz temperatury kształtowania. Metoda wtryskiwania proszków ceramicznych umożliwia wytwarzanie niewielkich elementów „na gotowo” o złożonej geometrii. Elementy wytwarzane tą metodą charakteryzują się grubością ścianek nie przekraczającą 20 mm, niskimi kosztami wytwarzania oraz wysoką dokładnością wykonania. Metoda ta zapewnia drobnoziarnistą strukturę materiałów, dużą dokładność wymiarową otrzymanych wyrobów, wysoką jakością powierzchni gotowego wyrobu. Dzięki tej metodzie możliwa jest eliminacja lub minimalizacja strat materiału na wióry, nadlewy, ścinki itp. Metoda ta, pomimo wielu zalet, nie jest przeznaczona do produkcji dużych elementów – największy wymiar nie przekracza 100 mm. CIM jest stosowany w wielu dziedzinach przemysłu, takich jak: telekomunikacja, motoryzacja, oraz w medycynie [1-8].

Proces wytwarzania elementów metodą wtryskiwania proszków składa się z kilku głównych etapów [9,10]:

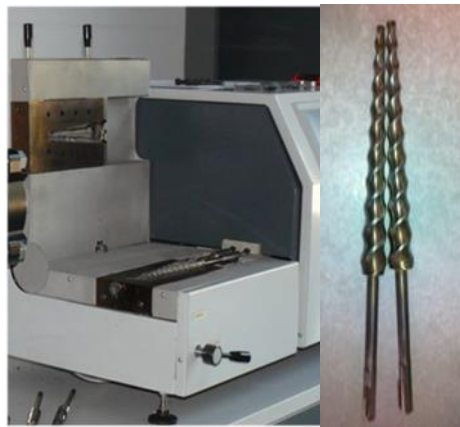
- Przygotowania materiałów (proszku oraz środków wiążących),
- Mieszania,
- Formowania wtryskowego,
- Usuwania środków wiążących,
- Spiekania.

Podstawowe etapy ceramicznego formowania wtryskowego pokazano na schemacie blokowym (Rys. 1).



Rys. 1. Schemat blokowy ceramicznego formowania wtryskowego

W metodzie wtryskiwania proszku ceramicznego w postaci tlenku glinu łączony jest z lepiszczem, które stanowi polipropylen (PP), parafina wysokotopliwa (PW) oraz kwas stearynowy (SA). Zastosowanie polipropylenu jako tworzywa termoplastycznego zapewnia łatwość wytłaczania w temperaturze 155°C oraz umożliwia formowanie proszku ceramicznego w gnieździe wtryskarki. Parafina wysokotopliwa zapewnia odpowiednią lepkość gęstwy polimerowo-proszkowej, która jest niezbędna do formowania proszku tlenku glinu. Kwas stearynowy jako środek powierzchniowo-czynny umożliwia osiągnięcie odpowiedniego stopnia homogenizacji mieszaniny. Proces mieszania lepiszcza wraz z proszkiem tlenku glinu został przeprowadzony w wytłaczarce dwuślimakowej Zamak MERCATOR. Temperatura wytłaczania wynosiła 155°C, a prędkość obrotowa ślimaków była równa 40 obr./min. Rys.2. przedstawia wytłaczarkę dwuślimakową Zamak Mercator wyposażoną w zestaw ślimaków do pracy współbieżnej.



Rys. 2. Wytłaczarka dwuślimakowa Zamak Mercator wyposażona w zestaw ślimaków do pracy współbieżnej

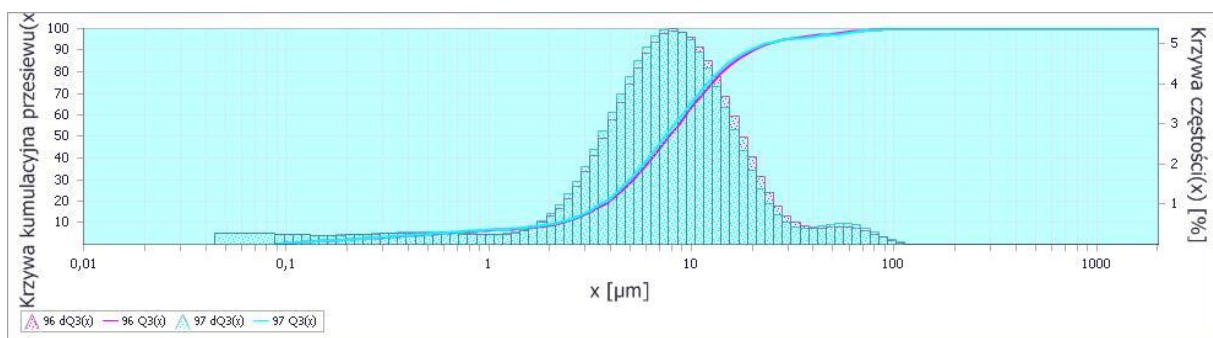
### 1. Materiał do badań i metodyka badawcza

Proszek tlenku glinu wykorzystywany w badaniach - Nabaltec NABALOX® - 115 stosowany jest w szczególności w przemyśle materiałów ogniotrwałych i ceramiki [11].

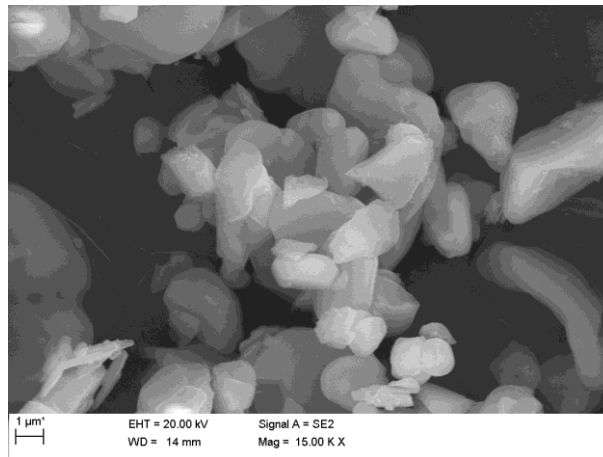
Zawiera on szereg zalet takich jak [11]:

- Szeroki zakres spiekania,
- Niskie temperatury spiekania,
- Wysokie gęstości spieków,
- Możliwość przetwarzania.

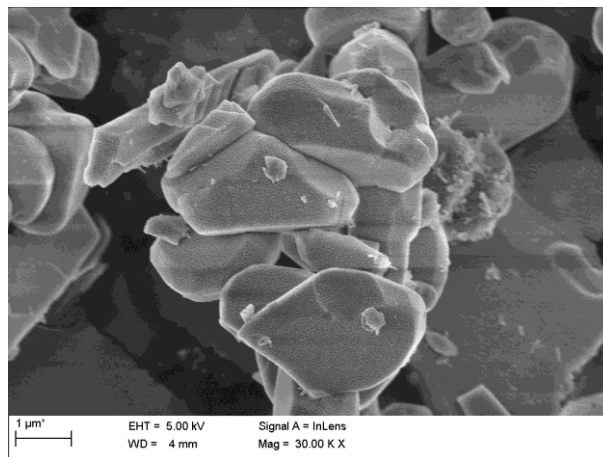
Tlenek glinu Nabaltec NABALOX® - 115 ze względu na liczne zalety jest wykorzystywany w produkcji materiałów ceramicznych, katalizatorów oraz części samochodowych. Proszek tlenku glinu stosowany w badaniu posiada średniej wielkości cząstki - około 20  $\mu\text{m}$  (Rys. 3). Morfologię proszku tlenku glinu użytego w badaniu przedstawia Rys. 4 i Rys. 5. Gęstość proszku wynosi 3,9 g /  $\text{cm}^3$ .



Rys. 3. Rozkład wielkości cząstek proszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$



Rys. 4. Morfologia proszku tlenku glinu uzyskana za pomocą Skaningowego Mikroskopu Elektronowego (SEM) przy powiększeniu 15000x



Rys. 5. Morfologia proszku tlenku glinu uzyskana za pomocą Skaningowego Mikroskopu Elektronowego (SEM) przy powiększeniu 30000x

W celu uzyskania oczekiwanych własności użytkowych należy w odpowiedni sposób dobrać materiały stanowiące spoiwo. Jako materiały stanowiące spoiwo w pracy wykorzystano polimer termoplastyczny – polipropylen (PP), parafinę wysokotopliwą (PW) oraz kwas stearynowy (SA). Charakterystykę materiałów wiążących stosowanych w badaniu przedstawia Tablica 1.

Tablica. 1.  
Charakterystykę materiałów wiążących stosowanych w badaniu

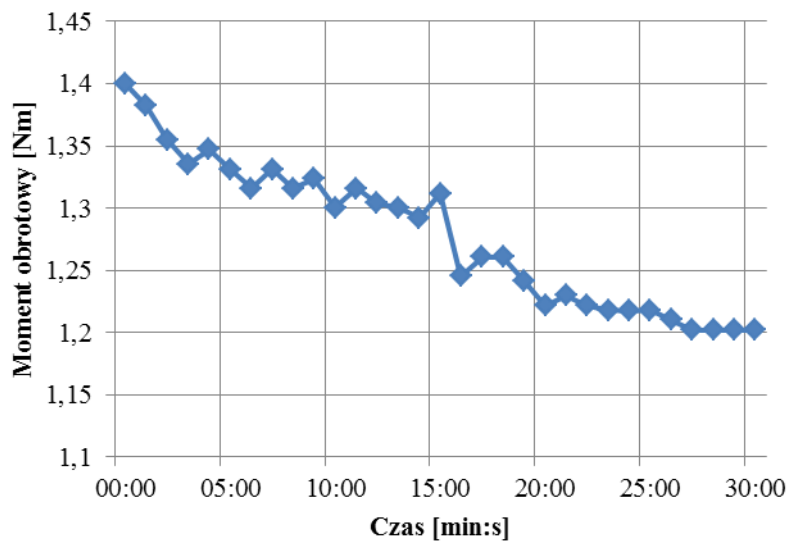
Składniki lepiszcza	Gęstość (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>m</sub> (°C)	Temperatura degradacji (°C)
PP	0,9	130	280-450
SA	0,94	71,05	200-400
PW	0,91	56,98	250-342

## 2. Proces mieszania

Cztery różne wsady (mieszanki proszku i spoiwa) przygotowano zgodnie z kompozycją przedstawioną w Tabelicy 2. Udział objętościowy proszku ceramicznego zmieniał się w zakresie 40-50%, udział objętościowy polipropylenu zmieniał się w zakresie 20-34%, a udział objętościowy kwasu stearynowego utrzymywał się na stałym poziomie 6%.

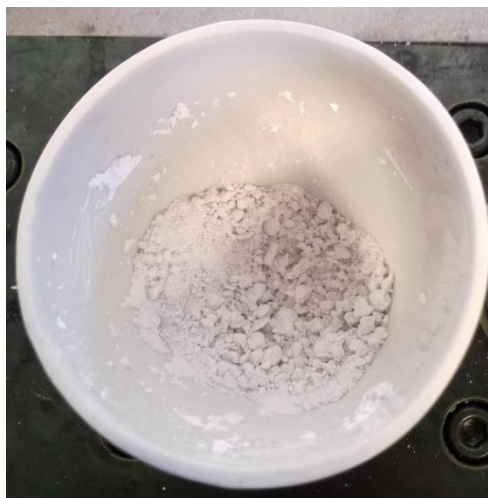
Proces mieszania proszku tlenku glinu i spoiwa przeprowadzono w wylączarce dwuślimakowej Zamak Mercator. Maksymalna pojemność komory mieszania wynosi 20 cm<sup>3</sup>.

Homogenizację mieszaniny można przewidzieć za pomocą krzywych momentu obrotowego. Proces mieszania został zoptymalizowany przy użyciu pomiarów momentu obrotowego zarejestrowanych przez wylączarkę. Wylączanie zostało przeprowadzone w temperaturze 155°C i przy 40 obr./min. Jednorodność mieszaniny uzyskano po 30 minutach jak przedstawia Rys. 6.



Rys.6. Zależność momentu obrotowego ślimaków od czasu mieszania gęstwy polimerowo-proszkowej

Przygotowaną mieszaninę proszku i spoiwa (PP, PW, SA) wykorzystaną w tym badaniu przedstawiono na Rysunku 7.



Rys. 7. Mieszanka proszku i spoiwa

Tablica 2.  
Kompozycja wsadów

Wsad	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PP	PW	SA
	Udział objętościowy [%]	Udział objętościowy [%]	Udział objętościowy [%]	Udział objętościowy [%]
F40/20/34/6	40	20	34	6
F40/27/27/6	40	27	27	6
F40/34/20/6	40	34	20	6
F50/22/22/6	50	22	22	6

### 3. Formowanie wtryskowe

Proces wtryskiwania przeprowadzono na Wtryskarce Zamak Mercator. Parametry wtrysku zostały zoptymalizowane na podstawie metody eksperymentalnej. Temperatura wtrysku wynosiła 150°C, a ciśnienie wtrysku wynosiło 2 bary. Wtrysk nastąpił do zimnej formy. Parametry formowania wtryskowego przedstawia Tablica 3.

Tablica 3.  
Parametry formowania wtryskowego

Temperatura formowania wtryskowego (°C)	150
Temperatura formy (°C)	25
Ciśnienie wtrysku (bar)	2
Czas wtrysku (s)	2



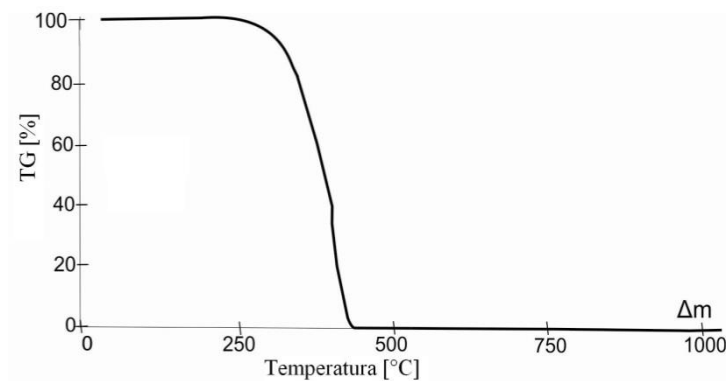
Rys.8. Formy przeznaczone do formowania wtryskowego proszku

### 4. Proces degradacji lepszca i spiekanie

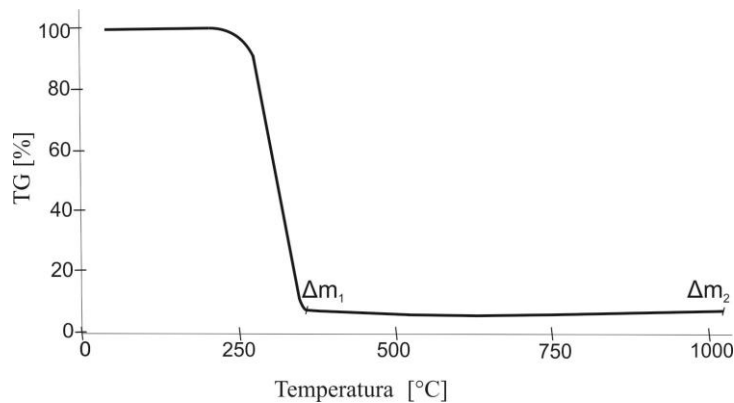
Proces wypalania lepszca został przeprowadzony bezpośrednio po procesie formowania wtryskowego. Część organiczna z uformowanej kształtki została usunięta w wyniku degradacji cieplnej oraz kombinacji degradacji rozpuszczalnikowej i cieplnej. Próbkki zostały poddane spiekaniu w temperaturze 1400°C w jednym cyklu z wypalaniem lepszca. Cykl degradacji lepszca wraz z procesem spiekania został przeprowadzony w oparciu o wyniki uzyskane na podstawie analizy termogravimetrycznej. Analizę termogravimetryczną (TGA)



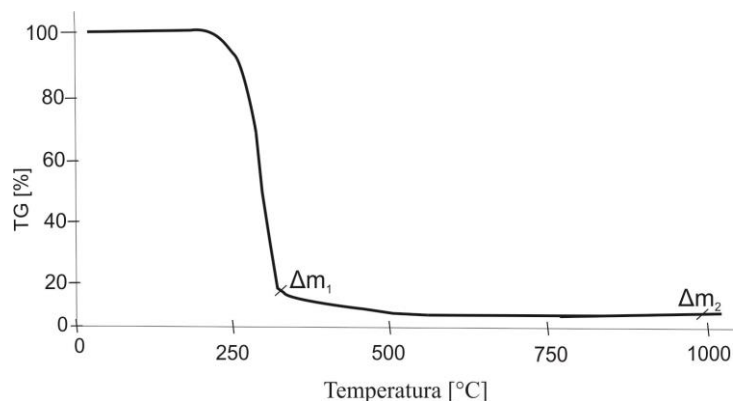
przeprowadzono w celu określenia temperatury rozkładu polipropylenu (Rys. 8), parafiny (Rys. 9) i kwasu stearynowego (Rys. 10).



Rys. 8. Analiza termogravimetryczna polipropylenu nagrzewanego z prędkością  $7.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  do temperatury  $1000^{\circ}\text{C}$  bez atmosfery ochronnej



Rys. 9. Analiza termogravimetryczna parafiny nagrzewaney z prędkością  $7.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  do temperatury  $1000^{\circ}\text{C}$  bez atmosfery ochronnej



Rys. 10. Analiza termogravimetryczna kwasu stearynowego nagrzewanego z prędkością  $7.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  do temperatury  $1000^{\circ}\text{C}$  bez atmosfery ochronnej

Degradację termiczną prowadzono w ciągu 19 godzin i 10 minut, stosując szybkość ogrzewania  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Kombinacja degradacji rozpuszczalnikowej i cieplnej lepiszcza została przeprowadzona poprzez zanurzenie próbek przez określony czas w heptanie. Całkowity czas usuwania lepiszcza poprzez kombinację degradacji rozpuszczalnikowej i cieplnej został przeprowadzony w ciągu 15 godzin i 18 minut stosując szybkość nagrzewania w zakresie  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Tablica 4.

Parametry degradacji cieplnej oraz rozpuszczalnikowej i cieplnej na przykładzie wsadu F50/22/22/6

Degradacja cieplna	Szybkość nagrzewania (°C/min)	Temperatura degradacji (°C)	Czas degradacji (min)
1	1	250	30
2	0,5	300	30
3	0,5	350	30
4	0,5	400	30
5	0,5	450	30

Degradacja rozpuszczalnikowa i cieplna	Szybkość nagrzewania (°C/min)	Temperatura degradacji (°C)	Czas degradacji (min)
1	0,5	400	30
2	0,5	450	30

## 5. Wnioski

Mieszanie PP i PW w 155°C było łatwe i stan homogenizacji uzyskano po 30 minutach. Mieszanie wsadu o zawartości PW wyższej niż 27% było trudne ze względu na niską lepkość PW w tej temperaturze.

Dodanie niewielkich ilości SA (6%) jako środka powierzchniowo-czynnego umożliwia osiągnięcie odpowiedniego stopnia homogenizacji gęstwy polimerowo-proszkowej oraz zmniejsza kąt zwilżania przez obniżanie energii powierzchniowej mieszanin spoiwa podczas formowania wtryskowego pozwalając zwiększyć stałą załadunku.

Usunięcie spoiwa przeprowadzono stosując degradację termiczną i kombinację degradacji chemicznej i cieplnej. Usuwanie cieplne składników lepiszcza zostało zoptymalizowane za pomocą wyników uzyskanych na podstawie analizy termogravimetrycznej, która dostarcza informacji na temat zakresu rozkładu składników wiążących. Przeprowadzenie degradacji rozpuszczalnikowej oraz cieplnej zmniejszyło czas całkowitej degradacji o 3 godziny i 52 minuty.

Możliwość rozkładu głównych składników spoiwa w heptanie zmniejsza całkowity czas wypalania lepiszcza oraz spiekania, a także znacznie ogranicza powstawanie defektów w procesie wypalania i spiekania.

## Bibliografia

- [1] G. Matula, L.A. Dobrzański, M. Ambroziak. Simulation of powder injection moulding conditions using cadmould program. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 55/2 (2012) 556-560.
- [2] G. Matula. Carbide alloyed composite manufactured with the Powder Injection Moulding method and sinterhardened. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 42/1-2 (2010) 164-171.
- [3] R.M. German, A. Bose, *Injection Molding of Metals and Ceramics*. Metal Powder Industries Federation, Princeton, 1997.
- [4] A. Salak, *Ferrous Powder Metallurgy*, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 1995.
- [5] P. Thomas, B. Levenffeld, A. Várez, Production of Alumina Microparts by Powder Injection Molding, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 8/3 (2011) 617-626.
- [6] R.E.F.Q. Nogueira, M.J. Edirisinghe, D.T. Gawne. Selection of a powder for ceramic injection molding. *Journal of Materials Science* 27 (1992) 6525-6531.
- [7] J.M. Torralba, Improvement of Mechanical and Physical Properties in Powder Metallurgy, *Comprehensive Materials Processing* 3 (2014) 281-294.
- [8] A. Mannschatz, A. Müller, T. Moritz. Influence of powder morphology on properties of ceramic injection moulding feedstocks. *Journal of the European Ceramic Society* 31/14 (2011) 2551-2558.
- [9] J. Deckers, S. Meyers, J.P. Kruth, J. Vleugels, Direct selective laser sintering/melting of high density alumina powder layers at elevated temperatures, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Conference on Photonic Technologies LANE 2014*, *Physics Procedia* 56 (2014) 117-124
- [10] L.A. Dobrzański, G. Matula, *Podstawy metalurgii proszków i materiały spiekane*, Open Access Library 8/14 (2012).
- [11] Broszura informacyjna Nabaltec



## MATERIAŁY NANOKOMPOZYTOWE O OSNOWIE STOPU ALUMINIUM

Autor/Autorzy: Magdalena Macek<sup>a</sup>, Barbara Nieradka<sup>a</sup>, Jagoda Krzysteczko<sup>b</sup>

Opiekun naukowy: m. dr h.c. prof. zw. dr hab. inż. Leszek A. Dobrzański<sup>a</sup>,  
dr hab. inż. Grzegorz Matula, Prof. Pol. Śl.<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych  
w Materiałoznawstwie, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

<sup>b</sup> Zakład Materiałów Nanokrystalicznych i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii  
Proekologicznych, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

Wydział Mechaniczny Technologiczny

Politechnika Śląska

e-mail: magdalena.macek@polsl.pl, barbara.nieradka@polsl.pl, jagoda.krzysteczko@polsl.pl,

**Słowa Kluczowe:** nanokompozyty, metalurgia proszków, mechaniczne mielenie, nanorurki węglowe, stopy aluminium

**Streszczenie:** W pracy przedstawiono metodę wytwarzania materiałów nanokompozytowych o osnowie stopów aluminium wzmacnianych wielościennymi nanorurkami węglowymi z zastosowaniem metod metalurgii proszków. W celu rozmieszczenia fazy wzmacniającej w materiale osnowy zastosowano wysokoenergetyczne mechaniczne mielenie z użyciem młyna kulowego. Przedstawiono wpływ dodatku 5 % obj. wielościennych nanorurek węglowych na morfologię oraz własności technologiczne otrzymanych proszków. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że mechaniczne mielenie jest obiecująca techniką wytwarzania materiałów kompozytowych o osnowie aluminium wzmacnianych nanorurkami węglowymi.

## ALUMINIUM ALLOY MATRIX NANOCOMPOSITES

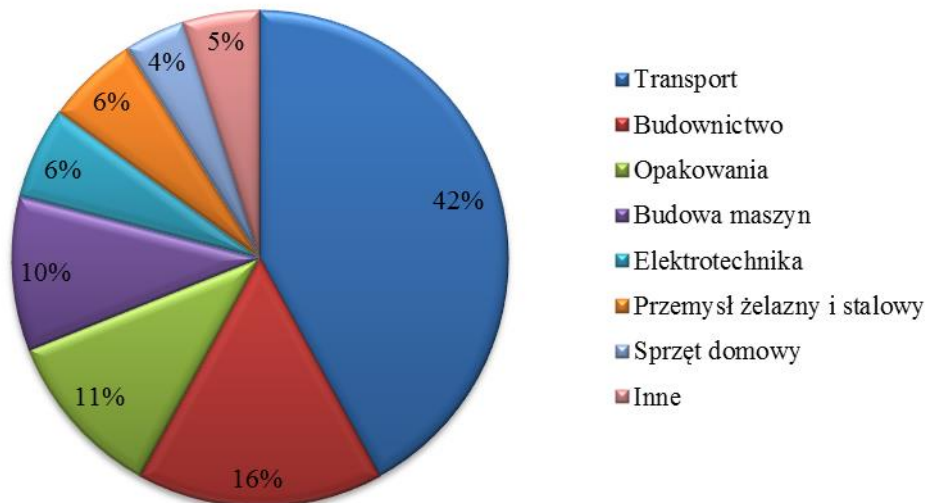
**Keywords:** nanocomposites, powder metallurgy, mechanical milling, carbon nanotubes, aluminium alloys

## 1. Wstęp

Poszukiwanie coraz lżejszych i coraz bardziej wytrzymałych materiałów spełniających najwyższe oczekiwania najnowszych technologii jest celem badań wielu ośrodków badawczych na całym świecie. Coraz częściej poszukuje się alternatywnych rozwiązań, mających na celu minimalizację masy elementów składowych maszyn, pojazdów, jak i innych produktów. Dodatkowo, nowa generacja materiałów musi być przyjazna środowisku, energooszczędna i tania.

Rozwój cywilizacyjny zawdzięcza wiele zastosowaniu nowoczesnych materiałów inżynierskich oraz nowatorskich technologii ich wytwarzania. Dążenie do uzyskania nowych rozwiązań konstrukcyjnych i materiałowych oraz efektywniejsze wykorzystanie dostępnych surowców stało się kluczowym zadaniem współczesnych inżynierów. Aluminium jest po tlenie i krzemie trzecim pierwiastkiem pod względem udziału w skorupie ziemskiej, co sprawia, że jest metalem o bardzo dużym znaczeniu technicznym [1, 2].

Ze względu na swoją niską gęstość, wysoką wytrzymałość oraz odporność korozyjną kompozyty o osnowie stopów aluminium są jednymi z najlepszych kandydatów do wytwarzania nowych bardzo lekkich i wytrzymałych materiałów stosowanych m. in. w motoryzacji oraz przemyśle lotniczym. Na rysunku 1 przedstawiono główne dziedziny w których wykorzystywane jest aluminium.



Rysunek 1. Dziedziny zastosowania aluminium (źródło: AMS Metal)

Zadawalające własności tradycyjnych materiałów kompozytowych oraz ciągle zapotrzebowanie na nowsze, wytrzymałe materiały skłoniło naukowców do pracy nad nanokompozytami. Według definicji, nanokompozyt, to materiał kompozytowy (kompozyt), w którym faza rozproszona tworzy struktury o wymiarach poniżej 100 nm. Bardzo duże rozwinięcie powierzchni międzyfazowej nadaje nanokompozytom własności trudno osiągalne bądź niedostępne w przypadku tradycyjnych kompozytów, jak np.: niepalność, zwiększona wytrzymałość cieplna, bardzo dobre charakterystyki wytrzymałościowe.

Kompozyty o osnowie metalowej – MMC (z ang. Metal Matrix Composites) charakteryzują się bardzo dobrymi własnościami. Ich wysokie własności mechaniczne, zwłaszcza wysoka wytrzymałość, specyficzna sztywność, wysoki współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz dobre własności tłumiące stały się przyczyną ich szerokiego zastosowania.

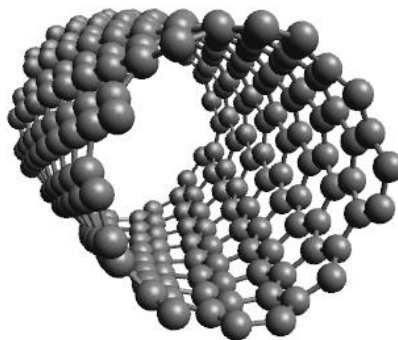
W celu zwiększenia ich własności użytkowych stosowane są różnego rodzaju fazy wzmacniające takie jak: cząstki faz ceramicznych [3], cząstki faz międzymetalicznych [3], grafit [4], nanorurki haloizytowe [5,6] oraz nanorurki węglowe [7-9]. Nanorurki węglowe (rysunek 2) mają niezwykle własności, wykorzystywane w nanotechnologii, elektronice, optyce oraz w dziedzinach nauki o materiałach i technologii. W szczególności, ze względu na ich niezwykle przewodnictwo cieplne, a także własności mechaniczne i elektryczne, nanorurki węglowe mogą znaleźć zastosowanie jako dodatki do różnych materiałów konstrukcyjnych [7]. Znalazły one zastosowanie głównie jako wzmocnienie materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej [10, 11] oraz

ceramicznej [12, 13], jednak na przestrzeni ostatnich lat rośnie zainteresowanie nanorurkami węglowymi jako wzmocnieniem metali lekkich i ich stopów.

Do metod stosowanych w celu wytwarzania tych materiałów kompozytowych zalicza się: metody metalurgii proszków, procesy infiltracji ciekłych metali, procesy przetwórstwa: wyciskanie, kucie, walcowanie oraz inne [1,2].

Jedną z metod metalurgii proszków stosowaną w celu rozmieszczenia fazy wzmacniającej jest zastosowanie wysokoenergetycznego mechanicznego mielenia w młynie kulowym. Metoda ta stała się, jedną z głównych sposobów wytwarzania materiałów kompozytowych wzmacnianych nanorurkami węglowymi opisywanych w licznych publikacjach [14-16].

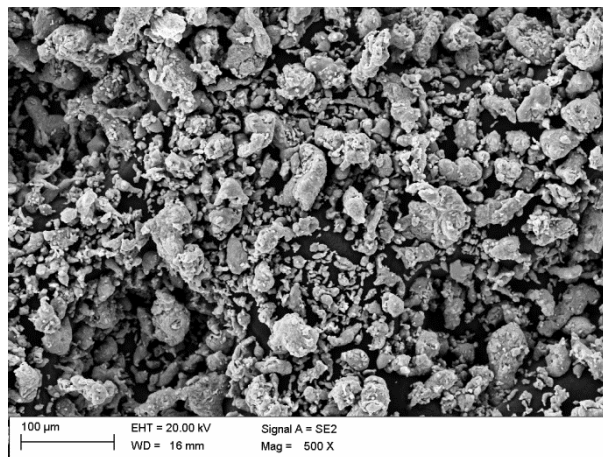
Głównym celem niniejszej pracy było przedstawienie metody wytwarzania materiałów nanokompozytowych o osnowie stopów aluminium wzmacnianych wielościennymi nanorurkami węglowymi z zastosowaniem metod metalurgii proszków oraz przedstawienie wpływu zawartości nanorurek węglowych na własności otrzymanych proszków.



Rysunek 2. Model jednościennej nanorurki węglowej

## 2. Materiał do badań

Jako materiał osnowy zastosowano rozpylany powietrzem proszek stopu aluminium EN AW- $\text{AlMg1SiCu}$  (EN AW-6061), wyprodukowany przez firmę ECKA Company (Niemcy) (rysunek 3). Jako wzmocnienie zastosowano wielościenne nanorurki węglowe MWCNTs (ang. multi walled carbon nanotubes) o średnicy 20-50 nm wytworzone metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD, ang. Chemical Vapour Deposition) firmy Cheaptubes (Kanada). Na rysunku 4 przedstawiono morfologię wielościennych nanorurek węglowych wykonaną w skaningowym mikroskopie elektronowym SEM SUPRA 35 firmy Zeiss. Skład chemiczny stopu EN AW  $\text{AlMg1SiCu}$  zestawiono w Tablicy 1.



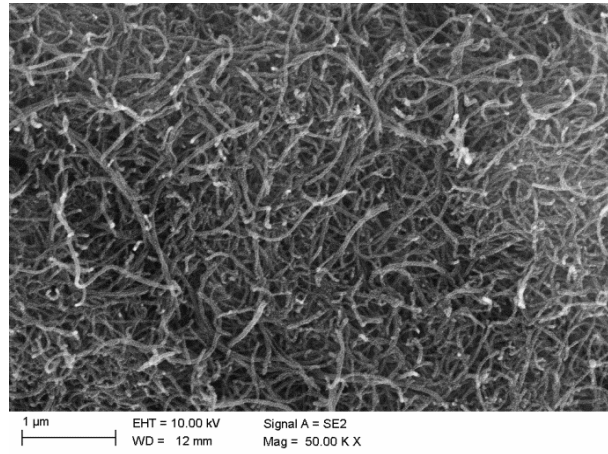
Rysunek 3. Morfologia proszku EN AW- $\text{AlMg1SiCu}$  (AW6061); SEM



Tablica 1.

Skład chemiczny EN AW- $AlMg1SiCu$

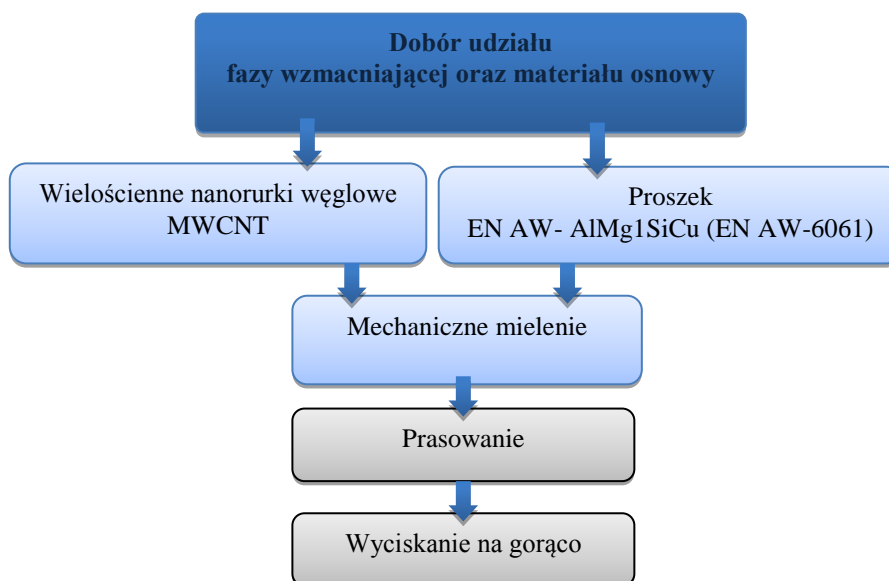
Masowa zawartość pierwiastka, %								
Mg	Si	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn	Ti	Al
0,95	0,6	0,26	0,22	0,47	0,11	0,015	0,006	reszta



Rysunek 4. Morfologia wielościennych nanorurek węglowych; SEM

### 3. Metodologia

Na rysunku 5 przedstawiono etapy wytwarzania nanokompozytów. Dobrano udział fazy wzmacniającej oraz materiału osnowy. Następnie w celu rozmieszczenia wielościennych nanorurek węglowych w osnowie proszku stopu aluminium zastosowano wysokoenergetyczne mechaniczne mielenie w młynie kulowym firmy Fritsch (rysunek 6). Proszki mielono przez 10 godzin, z prędkością 200 obr./min. W Tablicy 2 przedstawiono parametry przeprowadzonego procesu mechanicznego mielenia.



Rysunek 5. Etapy wytwarzania nanokompozytu



Rysunek 6. Wysokoenergetyczny planetarny młyn kulowy PULVERISETTE 5

W pracy przygotowano próbki z proszku EN AW- $\text{AlMg1SiCu}$  zawierające odpowiednio 0 oraz 5% obj. wielościennych nanorurek węglowych poddane mechanicznemu mieleniu i porównano je z proszkiem stopu EN AW- $\text{AlMg1SiCu}$  nie poddanemu mechanicznemu mieleniu.

Morfologię oraz strukturę otrzymanych po zmieleniu proszków materiałów kompozytowych obserwowano z zastosowaniem wysokorozdzielczego mikroskopu skaningowego (SEM).

Wielkość cząstek zmielonych proszków pomierzono z wykorzystaniem laserowego analizatora Laser Particle Sizer ANALYSETTE 22 MicroTec plus.

Pomiar mikrotwardości otrzymanych proszków wykonano metodą Vickersa na mikrotwardościomierzu FUTURE-TECH FM 700, przy obciążeniu 50G.

Gęstość nasypowa określana została jako stosunek masy luźno zasypanego proszku do objętości naczynka, w którym się znajduje.

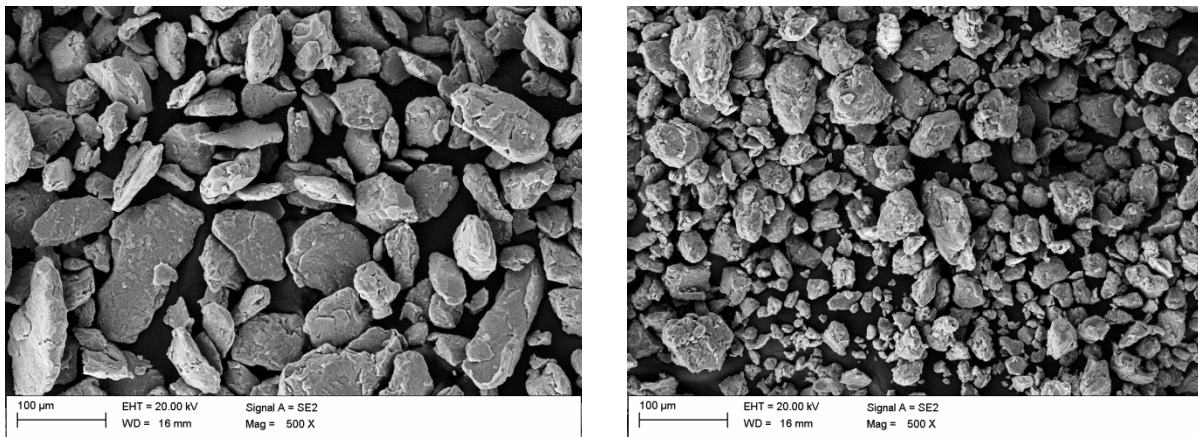
Tablica 2.

*Parametry mechanicznego mielenia*

Zawartość fazy wzmacniającej	0% ; 5% obj.
Średnica kul	20 mm
Materiał kul	AISI steel 420
Stosunek masy kul do masy proszku	20:1
Czas mielenia	10 h
Prędkość mielenia	200 obr./min
PCA	Microwax 1 wag. %

#### 4. Wyniki badań

Na rysunku 7 przedstawiono mikrostrukturę proszku EN AW- $\text{AlMg1SiCu}$  bez udziału wielościennych nanorurek węglowych oraz z 5 % udziałem wielościennych nanorurek węglowych po 10 godzinach mechanicznego mielenia. Obserwacje mikrostruktury proszków pozwalają stwierdzić, że zawartość nanorurek węglowych ma wpływ na wielkość otrzymanych cząstek proszku. Potwierdzają to również badania przeprowadzone na laserowym analizatorze wielkości cząstek (Tablica 3). Wykazano, że średnia wielkość cząstek proszku z udziałem nanorurek węglowych w porównaniu do proszku stopu bez ich udziału jest około dwukrotnie mniejsza.



Rysunek 7. Morfologia proszku EN AW-ALMg1SiCu: a) bez udziału wielościennych nanorurek węglowych b) z 5 % udziałem wielościennych nanorurek węglowych po 10 godz. mechanicznego mielenia

Tablica 3.

Wielkość cząstek proszków kompozytowych

Zawartość nanorurek węglowych w materiale osnowy %obj.	Kwantyl $q_{0.1}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Mediana, [ $\mu\text{m}$ ]	Kwantyl $q_{0.9}$ [ $\mu\text{m}$ ]
ALMg1SiCu	44,62	147,88	482,18
ALMg1SiCu + 0 % MWCNT	20,25	90,30	200,52
ALMg1SiCu + 5% MWCNT	17,15	49,54	142,85

Na podstawie wyników badań gęstości nasypowej (Tablica 4) otrzymanych proszków stwierdzono, że zawartość nanorurek węglowych wpływa na wzrost gęstości nasypowej. Gęstość nasypowa proszku stopu po mechanicznym mieleniu osiągnęła wartość niższą od gęstości nasypowej proszku stopu aluminium w stanie dostarczenia. Na podstawie wyników badań sypkości proszków stwierdzono, że zarówno sypkość proszku stopu po mechanicznym mieleniu bez udziału nanorurek węglowych i z ich udziałem osiągnęła wartości wyższe od proszku stopu aluminium w stanie dostarczenia.

Wyniki pomiaru mikrotwardości wykazują, że zawartość nanorurek węglowych ma wpływ na zwiększenie mikrotwardości otrzymanych proszków. Mikrotwardość proszków z 5% zawartością nanorurek węglowych wynosi 189  $\text{HV}_{0,05}$ . Mikrotwardość proszku stopu po mechanicznym mieleniu wynosiła 138  $\text{HV}_{0,05}$  i osiągnęła wartość około dwa razy większą od mikrotwardości proszku stopu niepoddanemu procesowi mechanicznego mielenia.

Tablica 4.

Własności technologiczne proszku EN AW-ALMg1SiCu oraz proszków z nanorurkami węglowymi po procesie mechanicznego mielenia

Zawartość nanorurek węglowych w materiale osnowy %obj.	Sypkość, [s]	Gęstość nasypowa, [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
ALMg1SiCu	14	1,15
ALMg1SiCu + 0 % MWCNT	16	1,11
ALMg1SiCu + 5% MWCNT	22	1,16

## 5. Podsumowanie i wnioski

W pracy przedstawiono metodę wytwarzania materiałów nanokompozytowych o osnowie stopów aluminium wzmacnianych wielościennymi nanorurkami węglowymi z wykorzystaniem metod metalurgii proszków. Przedstawiono również wpływ dodatku wielościennych nanorurek węglowych na morfologię oraz własności technologiczne otrzymanych proszków.

Zrealizowane badania potwierdziły że mechaniczne mielenie jest obiecująca techniką wytwarzania materiałów kompozytowych o osnowie stopu aluminium wzmacnianych nanorurkami węglowymi.

Obserwacje mikrostruktury proszków pozwalają stwierdzić, że zawartość nanorurek węglowych ma wpływ na wielkość otrzymanych cząstek proszku

Wyniki pomiaru mikrotwardości otrzymanych proszków wykazują, że zawartość nanorurek węglowych ma wpływ na zwiększenie mikrotwardości otrzymanych proszków.

Na podstawie wyników badań gęstości nasypowej otrzymanych proszków stwierdzono, że zawartość nanorurek węglowych wpływa na wzrost gęstości nasypowej.

Na podstawie wyników badań sypkości proszków stwierdzono, że zarówno sypkość proszku stopu po mechanicznym mieleniu bez udziału nanorurek węglowych i z ich udziałem osiągnęła wartości wyższe od proszku stopu aluminium w stanie dostarczenia.

### Literatura:

- [1] Dobrzański L. A., Metalowe materiały inżynierskie, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Gliwice – Warszawa 2004.
- [2] Dybiec H., Submikrostrukturalne stopy aluminium, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków, 2008.
- [3] Adamiak M.: Struktura i wybrane własności materiałów kompozytowych o osnowie stopu EN AW6061 wzmacnianych cząstkami faz międzymetalicznych Ti<sub>3</sub>Al, Kompozyty, 6/2 (2006) 70÷75.
- [4] Son H.T., Kim T.S., Suryanarayana C., Chun B.S.: Homogeneous dispersion of graphite in a 6061 aluminum alloy by ball milling. Materials Science and Engineering A348 (2003) 163÷169.
- [5] Tomiczek B., Dobrzański L. A.: Struktura i własności materiałów kompozytowych wzmacnianych haloizytem. technologii obróbki cieplnej matryc wykonanych ze stali W360. Materiały Konferencyjne XL Szkoły Inżynierii Materiałowej, Kraków (2012) 293÷298.
- [6] Dobrzański L.A., Tomiczek B., Adamiak M.: Manufacturing of EN AW6061 matrix composites reinforced by halloysite nanotubes. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 49/1 (2012), 82÷89.
- [7] Morsi K., Esawi A.: Effect of mechanical alloying time and carbon nanotube (CNT) content on the evolution of aluminum (Al)-CNT composite powders. Journal of Materials Science 42 (2007). 4954÷4959.
- [8] Singhal S. K., Pasricha R., Jangra M., Chahal R., Teotia S., Mathur R. B.: Carbon nanotubes: Amino functionalization and its application in the fabrication of Al – matrix composites. Powder Technology 215-216 (2012) 254÷263.
- [9] Aniruddha Ram H. R., Koppad P. G., Kashyap K. T.: Nanoindentation studies on MWCNT/aluminium alloy 6061 nanocomposites. Material Science & Engineering A 559 (2013), 920÷923.
- [10] Eken A.E., Tozzi E.J., Kilgenberg D.J., Bauhofer W.: Combined effects of carbon nanotube aspect ratio and shear rate on the carbon nanotube/polymer composites. Polymer 53 (2012) 4493÷4500.
- [11] Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C.: Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. Progress in Polymer Science 35 (2010) 357÷401.
- [12] Hvizdos P., Puchy V., Duszova A., Dusza J., Balazi C.: Tribological and electrical properties of ceramics matrix composites with carbon nanotubes. Ceramics International 38/7 (2012) 5669÷5676.



- [13] Zapata-Solvas E., Gomez-Garcia D., Dominguez-Rodriguez A.: Towards physical properties tailoring of carbon nanotubes reinforced ceramic matrix composites. *Journal of the European Ceramic Society* 32/12 (2012) 3001÷3020.
- [14] Pezer-Bustamante R., Perez-Buztamante F., Estrada-Guel I: Characterization of Al2024-CNTs composites produced by mechanical alloying. *Powder Technology* 212 (2011) 390÷396.
- [15] Wu Y., Gap-Yong K., Russell A. M.: Mechanical alloying of carbon nanotube and Al6061 powder for metal matrix composite. *Materials Science and Engineering A* 538 (2012) 558÷566.
- [16] Wu Y., Gap-Yong K., Russell A. M.: Effects of mechanical alloying on an AL6061-CNT composite fabricated by semi-solid powder processing. *Materials Science and Engineering A* 538 (2012) 164÷172.





## WPLYW STOCHASTYCZNOŚCI PRZEŁĄCZENIA GENÓW NA LOS KOMÓRKI

Autor/Autorzy: Magdalena Ochab <sup>a</sup>

Opiekun naukowy: dr inż. Krzysztof Puszyński

<sup>a</sup> Instytut Automatyki, Zakład Inżynierii Systemów

Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki

Politechnika Śląska

e-mail: magdalena.ochab@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** (5) apoptoza, białko p53, model matematyczny, stochastyczność

### Streszczenie:

Problem regulacji odpowiedzi wewnątrzkomórkowej jest badany zarówno poprzez badania laboratoryjne jak i w symulacjach komputerowych. Badania *in silico* ze względu na niższe koszty, krótszy czas wykonania oraz możliwość analizy dużych sieci zależności są obiecującą alternatywą wobec tradycyjnych badań. Aby symulacje dawały prawidłowe, zgodnie z eksperymentami laboratoryjnymi wyniki, muszą nie tylko opierać się na prawdziwych powiązaniach między elementami modelu, ale również wykorzystywać odpowiednie metody matematyczne. Modelowanie stochastyczne pozwala na uwzględnienie losowości procesów, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie różnych wyników dla takich samych warunków początkowych. Wynik taki można łatwo odnieść do zachowania się populacji komórkowej, która po potraktowaniu czynnikiem stresowym dzieli się na subpopulacje: frakcję, w której uszkodzenia uległy naprawieniu, frakcję z blokadą podziałów komórkowych oraz frakcję apoptotyczną. Stworzony model matematyczny pozwala przewidywać los komórki po zadziałaniu czynnika stresowego - promieniowania jonizującego. W przypadku promieniowania 2 Gy wzrost poziomu białka p53 a także wolnego białka Bax jest mniejszy niż w przypadku wyższej dawki, dlatego w populacji raczej występuje blokada cyklu komórkowego, a po naprawie uszkodzeń komórki wracają do stanu normalnego. Jednakże w części komórek możliwa jest aktywacja apoptozy. Wyższa dawka promieniowania (4 Gy) powoduje większą ilość uszkodzeń, a w efekcie wyższy i dłużej utrzymujący się wzrost poziomu białka p53. W tym eksperymencie frakcja apoptotyczna jest znacznie większa, choć w niewielkiej części komórek możliwy jest powrót do stanu ustalonego. Wykorzystanie stochastyczności do modelowania aktywności genów, pozwoliło na uzyskanie zróżnicowanych przebiegów białek i różnych odpowiedzi komórkowych w badanej populacji.

## INFLUENCE OF THE STOCHASTICITY IN GENES SWITCHING ON THE CELL FATE

**keywords:** apoptosis, protein p53, mathematical model, stochasticity

## 1. Wstęp

### 1.1. Podstawy biologiczne

Każdy organizm wielokomórkowy do prawidłowego funkcjonowania wymaga kontroli ilości oraz stanu komórek. Apoptoza, czyli programowana śmierć komórek pozwala na bezpieczne dla organizmu zlikwidowanie komórek niepotrzebnych, starych, uszkodzonych oraz mutujących. Zaburzenia w aktywacji i przebiegu apoptozy skutkują nagromadzeniem uszkodzeń materiału genetycznego, które mogą prowadzić do mutacji i niekontrolowanego namnażania komórek, a w efekcie do powstawania nowotworów [1]. Jednym z podstawowych czynników odpowiedzialnych za aktywację odpowiedzi komórkowej na powstające w DNA nieprawidłowości jest białko p53, nazywane "strażnikiem genomu". Białko p53 jest aktywowane w przypadku wystąpienia stresu komórkowego, takiego jak promieniowanie gamma i ultrafioletowe, niedotlenienie oraz substancje cytotoksyczne [2, 3]. Aktywne białko p53 jest degradowane w znacznie mniejszym stopniu niż nieaktywne, dlatego też obserwuje się gwałtowny wzrost jego stężenia i aktywację różnych procesów: naprawy DNA, blokady cyklu komórkowego oraz aktywacji apoptozy [3]. Modelowanie matematyczne pozwala odtworzyć sieci zależności pomiędzy białkami i badać wpływ różnych czynników na zachowanie komórek. Modele matematyczne, przewidując wyniki eksperymentów biologicznych, sugerują kierunek dalszych badań, a także ułatwiają interpretację doświadczeń laboratoryjnych i tłumaczą zaobserwowane zależności.

### 1.2. Modelowanie matematyczne

W celu matematycznego modelowania trajektorii zmian poziomów białek w procesach biologicznych można stosować dwa rodzaje algorytmów: stochastyczne oraz deterministyczne. Dzięki zastosowaniu podejścia stochastycznego możliwe jest modelowanie procesów wewnątrzkomórkowych jako zdarzeń losowych. Takie podejście ma mocniejsze podstawy fizyczne, ponieważ każdy proces chemiczny jest wynikiem losowych zderzeń cząsteczek w danym środowisku. Algorytm Gillespiego z 1977 roku jest jedną z metod stochastycznych symulacji reakcji chemicznych [4]. Algorytm ten dla podanych równań reakcji oraz warunków początkowych i czasu obliczeń pozwala na symulację procesów przy uwzględnieniu losowości zarówno czasu zajścia jak i rodzaju kolejnych reakcji. Pierwszy krok algorytmu Gillespiego to inicjalizacja, czyli ustalenie początkowej ilości cząsteczek oraz czasu początkowego. W kolejnym kroku oblicza się skłonności zajścia poszczególnych reakcji dla obecnego stanu oraz sumaryczną skłonności wszystkich reakcji. Następnie z rozkładu równomiernego z przedziału (0,1) należy wylosować dwie liczby  $r_1$  oraz  $r_2$ , które pozwalają na wyliczenie czasu, po jakim zajdzie kolejna reakcja oraz określenie, która reakcja zajdzie. W tym celu korzysta się ze wzorów:

$$\tau = \frac{1}{a_0} \ln\left(\frac{1}{r_1}\right) \quad \sum_{v=1}^{\mu-1} a_v < r_2 a_0 < \sum_{v=1}^{\mu} a_v$$

gdzie:

- $\tau$  - czas, po jakim zajdzie reakcja
- $a_0$  - suma wszystkich skłonności
- $\mu$  - numer reakcji, która powinna zajść
- $a_v$  - skłonność zajścia danej reakcji
- $r_1, r_2$  – wylosowane liczby.

Kolejnym etapem jest aktualizacja stanu układu, poprzez wyliczenie aktualnej ilości cząsteczek i kolejnej chwili czasu. Algorytm powtarza się wielokrotnie, co pozwala uzyskać przebiegi poszczególnych białek w czasie. Ze względu na dużą ilość obliczeń, metoda ta jest bardzo czasochłonna, a wynik jest trudny w analizie. Jednocześnie posiada on znaczącą przewagę nad algorytmami deterministycznymi, ponieważ dzięki wprowadzeniu losowości procesów, startując z takich samych warunków początkowych uzyskuje się różne wyniki.

Łatwiejszym i częściej stosowanym podejściem jest modelowanie deterministyczne, które charakteryzuje się znacznie krótszym czasem obliczeń oraz prostszą interpretacją wyników. Wynik modeli deterministycznych

zależy jedynie od warunków początkowych i stałych reakcji, i nie uwzględnia losowości procesów. Często do opisu modelu deterministycznego stosuje się równania różniczkowe zwyczajne (ODE), uwzględniając wszystkie możliwe reakcje wpływające na zmiany ilości cząsteczek. W rezultacie uzyskuje się przebiegi poziomów białek w czasie, które można interpretować jako uśredniony wynik wielu symulacji stochastycznych. Przebieg taki charakteryzuje raczej całą populację komórkową, nie dając informacji o losie poszczególnych komórek. Podejście takie jest szczególnie mylące w przypadku symulacji populacji heterogennej, które złożone są z komórek o zdecydowanie różniącym się stanie. W przypadku niniejszej pracy modelowano różne decyzje komórkowe: naprawę uszkodzeń, blokadę cyklu komórkowego oraz apoptozę, które charakteryzują się bardzo różniącymi się poziomami białek. W tym przypadku uśrednione przebiegi nie są charakterystyczne dla żadnej z komórek występujących w populacji.

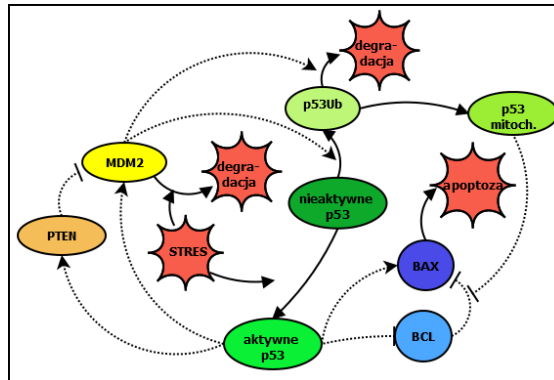
W celu przyspieszenia obliczeń stochastycznych w niniejszej pracy zastosowano mieszaną deterministyczno-stochastyczną metodę modelowania. Zgodnie z postulatem Haseltine'a-Rowlingsa [5] w przypadku reakcji o dużej ilości cząsteczek, w wyniku modelowania stochastycznego otrzymuje się bardzo krótkie czasy kolejnych przełączeń układu, przy czym stan układu pomiędzy kolejnymi reakcjami zmienia się tylko nieznacznie, co upodabnia je do procesów deterministycznych. Dlatego też reakcje zostały podzielone na szybkie, czyli takie, w których udział ma wiele cząsteczek (białek, mRNA, kompleksów) oraz wolne (stany genów, ilość uszkodzeń DNA). Przebieg reakcji szybkich symuluje się przy pomocy metod deterministycznych, dzięki czemu czas obliczeń ulega znacznemu skróceniu. Natomiast równania wolne traktuje się jako zdarzenia stochastyczne, których skłonności zajścia są niewielkie, przez co czasy do ich zajścia są stosunkowo długie. W przypadku równań o dużej ilości cząsteczek błąd wynikający z zastosowania metod deterministycznych jest pomijalnie mały. Natomiast zastosowanie metod stochastycznych do symulacji stanów genów oraz uszkodzeń DNA pozwoliło na uzyskanie różnych odpowiedzi komórek na ten sam czynnik stresowy.

## 2. Metodyka

### 2.1. Model

Zbudowany model matematyczny sieci oddziaływań białka p53 uwzględnia kilkadziesiąt zmiennych: stany genów, cząsteczki mRNA, białka, kompleksy białkowe a także uszkodzenia DNA. W modelu uwzględniono trzy kompartmenty: cytoplazmę, jądro komórkowe oraz mitochondria, które zostały przedstawione w postaci jednego skumulowanego zbioru. Bazowa część modelu, moduł regulatorowy poziomu białka p53, została zaczerpnięta z pracy Puszyńskiego i innych [6], w której zamodelowano dwie pętle sprzężenia zwrotnego, ujemną z białkiem MDM2, oraz dodatnią poprzez podwójną negację, z białkami PTEN, AKT oraz PIP3. Nowostworzony model poza modułem regulatorowym, uwzględnia moduł aktywacji odpowiedzi komórkowej pod wpływem promieniowania jonizującego (IR - *ionizing radiation*), regulację aktywacji genów, degradację białka p53 oraz oddziaływanie między białkami na błonie mitochondrialnej. Na schemacie (Rys 1.) przedstawiono podstawowe zależności uwzględnione w modelu. Białko MDM2 jest odpowiedzialne za ubikwitynację p53, która skutkuje degradacją. Czynniki stresowe (promieniowanie jonizujące) powoduje powstawanie uszkodzeń DNA, które aktywują fosforylację p53 oraz przyspieszają degradację MDM2, co prowadzi do stabilizacji białka p53. Podstawowe działanie aktywnego p53 polega na regulacji ekspresji genów. P53 indukuje ekspresję genów białek związanych z blokadą cyklu komórkowego oraz białek proapoptotycznych (Bax) i jednocześnie hamuje ekspresję genów białek antyapoptotycznych (Bcl-2 oraz B-XL ujętych w jednej zmiennej Bcl). To właśnie równowaga między pro- oraz antyapoptotycznymi białkami na błonie mitochondrialnej jest odpowiedzialna za utrzymanie ciągłości błony mitochondrialnej i prawidłowe funkcjonowanie komórki, ponieważ związane w heterokompleksy białko Bax nie ma zdolności do uwalniania cytochromu C do cytoplazmy. W przypadku utrzymującego się wysokiego poziomu białka p53, następuje wzrost ilości cząsteczek białka Bax i spadek ilości białek antyapoptotycznych, przez co równowaga między białkami pro- oraz antyapoptotycznymi zostaje zniszczona. Dodatkowo aktywację apoptozy ułatwiają bezpośrednie oddziaływania p53 na błonie mitochondrialnej. P53 ma zdolność do tworzenia kompleksów z białkami antyapoptotycznymi, przez co białko Bax jest wypierane z kompleksów z białkami Bcl. Wzrost ilości wolnego białka Bax powoduje tworzenie homokompleksów Bax||Bax odpowiedzialnych za rozszczelnienie

blony mitochondrialnej i uwolnienie cytochromu C, aktywującego kaskadę kaspaz. Kaspazy są to białka odpowiedzialne za ostateczne przeprowadzenie procesu zniszczenia komórki, między innymi na drodze degradacji DNA. Łańcuch tych procesów został uproszczony w modelu poprzez wprowadzenie zależności między ilością białka Bax a tworzeniem nowych uszkodzeń DNA. Po przekroczeniu granicy dla ilości wolnych cząsteczek Bax, następuje tworzenie nowych uszkodzeń DNA, wynikających z procesu apoptozy, co zapewnia nieodwracalność decyzji apoptotycznej.



Rysunek 9 Schemat modelu ścieżki odpowiedzi komórkowej na uszkodzenia DNA

## 2.2. Stochastyczne równania genów

Zmiany stanu genów oraz ilości uszkodzeń DNA były symulowane przy pomocy metod stochastycznych. W przypadku genów możliwe są tylko trzy stany: pierwszy, gdy żaden z alleli nie jest aktywny, drugi, gdy jeden jest aktywny lub trzeci - oba allele są aktywne. Aktywacja genu powoduje transkrypcję, czyli powstawanie nowych cząsteczek mRNA, na podstawie których tworzone są białka. Zmiana stanu genu jest kluczowym czynnikiem wpływającym na ilość powstających cząsteczek białka, a przez to na ostateczną odpowiedź komórki. Modelowanie przebiegów stanu genu poprzez metody deterministyczne spowodowałoby wystąpienie dużego błędu. Ponadto procesy te są losowe i ściśle zależą od ilości białek regulatorowych w jądrze. W modelu można wyróżnić 3 typy regulacji stanu genu. Dla białka p53 zarówno aktywacja jak i dezaktywacja są procesami losowym i niezależnymi od innych białek uwzględnionych w modelu. Poniższe równania opisują skłonność aktywacji i dezaktywacji genu białka p53:

$$r_{p53}^b(t) = q_{as1} \quad r_{p53}^d(t) = q_{ds1}$$

Ekspresja większości białek modelu jest dodatnio zależna od białka p53, co zostało uwzględnione w równaniach na aktywację stanu genu. Skłonność aktywacji genów białek MDM2, PTEN oraz Bax jest sumą swobodnej aktywacji oraz zależnej od stężenia ufosforylowanego, jądrowego białka p53. W tym przypadku dezaktywacja jest procesem niezależnym od innych czynników, podobnie jak w przypadku białka p53.

$$r_{prot}^b(t) = q_{as2} + q_{ai} p53_{pn}^z(t) \quad r_{prot}^d(t) = q_{ds2}$$

Białka proapoptotyczne, Bcl-2 oraz Bcl-XL są negatywnie regulowane przez p53. W ich przypadku aktywacja ekspresji jest spontaniczna, natomiast dezaktywacja jest sumą procesów spontanicznych oraz zależnych od aktywnego p53.

$$r_{Bcl}^b(t) = q_{as3} \quad r_{Bcl}^d(t) = q_{ds3} + q_{di} p53_{pn}^z(t)$$

W powyższych równaniach:

- $r^b$  - skłonność aktywacji genu,
- $r^d$  - skłonność dezaktywacji genu,
- $q_{as}$  - skłonność spontanicznej aktywacji genu,
- $q_{ai}$  - skłonność indukowanej przez p53 aktywacji genu,
- $q_{ds}$  - skłonność spontanicznej dezaktywacji genu,
- $q_{di}$  - skłonność indukowanej przez p53 aktywacji genu
- prot - białka MDM2, PTEN lub Bax,
- $p53_{pn}$  - aktywne jądrowe p53.

### 2.3. Decyzja apoptotyczna

Ilość uszkodzeń DNA również była modelowana przy pomocy metod stochastycznych ze względu na ich niewielką ilość oraz kluczowe znaczenie dla otrzymywanych rezultatów. Uszkodzenia DNA powstają pod wpływem promieniowania jonizującego zgodnie z dobranym współczynnikiem. Jednocześnie może nastąpić generacja uszkodzeń związana z podjęciem decyzji apoptotycznej, co jest uwzględnione poprzez wprowadzenie drugiego równania, które opisuje powstawanie uszkodzeń po przekroczeniu wybranego poziomu dla ilości wolnego białka Bax. Naprawa uszkodzeń jest ściśle związana z białkami zależnymi transkrypcyjnie od p53, co zostało przedstawione w równaniu opisującym skłonność likwidacji DSB.

$$r_{IR}^N(t) = T_{breaks} IR(t) \quad r_{Apo}^N = a_6 (if(Bax(t) > T_h)) \quad r_{Rep}^N = a_5 \frac{N(t)}{N(t) + n_{sat}} p53_{pn}^2(t)$$

Gdzie:

- $r_{IR}^N$  - skłonność powstawania uszkodzeń DNA pod wpływem promieniowania,
- $r_{Apo}^N$  - skłonność powstawania uszkodzeń DNA po podjęciu decyzji apoptotycznej,
- $r_{Rep}^N$  - skłonność naprawy uszkodzeń DNA przez jądrowe, aktywne p53,
- $N$  - uszkodzenia DNA,
- $T_{breaks}$  - współczynnik uszkodzeń DNA,
- $IR$  - dawka promieniowania jonizującego,
- $a_6$  - maksymalna apoptotyczna degradacja DNA,
- $T_h$  - próg dla generacji uszkodzeń DNA
- $a_5$  - tempo naprawy DNA,
- $n_{sat}$  - nasycenie naprawy DNA,
- $p53_{pn}$  - aktywne jądrowe p53.

## 3. Rezultaty

W przeprowadzonych badaniach wykonano serie eksperymentów z różnymi dawkami promieniowania: 2 Gy oraz 4 Gy a także z próbą kontrolną bez czynnika stresowego. W celu porównania wyników różnego typu modelowania wykonano 200 symulacji mieszanych deterministyczno-stochastycznych oraz symulację wyłącznie deterministyczną. Czas eksperymentów wynosił 120 godzin, a czynnik stresowy był podawany po 50 godzinach od rozpoczęcia symulacji, tak aby poziomy białek były niezależne od wartości początkowych.

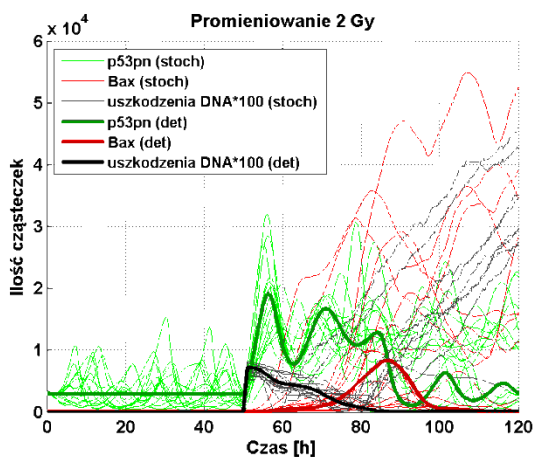
### 3.1. Przebiegi czasowe białek

W wyniku symulacji otrzymano 200 różnych przebiegów stochastycznych uwzględnionych w modelu białek i innych czynników oraz jeden wynik deterministyczny. Wyniki deterministyczne są znacznie łatwiejsze w interpretacji (Rys. 2 i 3 oznaczone grubą linią). W momencie promieniowania (50 godzina) zaobserwowano gwałtowny wzrost uszkodzeń DNA, oczywiście w przypadku wyższej dawki promieniowania wzrost ten był odpowiednio większy. Od momentu pojawienia się uszkodzeń nastąpił intensywny wzrost poziomu białka p53, wynikający z jego fosforylacji oraz degradacji MDM2. Wzrost ilości wolnego białka Bax obserwowany był

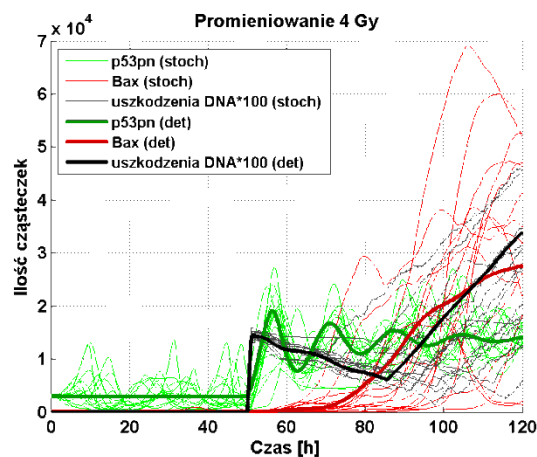


po ok. 30 godzinach od napromienienia, co wynika z czasu, jaki był potrzebny na aktywację ekspresji genów, transkrypcję, translację oraz transport na błonę mitochondrialną. W przypadku niższej dawki promieniowania poziom białka p53 przez pewien czas oscylował na wysokim poziomie, później jednak ilość cząsteczek p53 spadła, co oznacza, że uszkodzenia zostały naprawione i komórka wróciła do swojego normalnego stanu (Rys. 2). Wyższe dawki promieniowania skutkowały generacją większej ilości uszkodzeń, przez co poziom białka p53 był dłużej utrzymywany na wysokim poziomie. W efekcie obserwowano większy wzrost poziomu wolnego białka Bax, co skutkowało aktywacją apoptozy, widoczną jako powstawanie nowych uszkodzeń DNA (Rys. 3).

Analizując przebiegi stochastyczne można zauważyć, że już przed zadziałaniem czynnika stresowego poziom białka p53 ulegał oscylacjom wynikającym z istnienia pętli sprzężenia zwrotnego. W początkowych godzinach po napromienianiu poziomy białek były zbliżone, jednak po upływie dłuższego odcinka czasu widoczne były znaczące różnice poziomów w poszczególnych symulacjach. W przypadku niższej dawki promieniowania w dużej części komórek poziom białka p53 uległ po pewnym czasie obniżeniu, podobnie jak poziom cząsteczek Bax oraz uszkodzeń DNA. Jednak w części komórek obserwowano wzrost poziomów białek, co oznacza wstąpienie na ścieżkę apoptotyczną. W tym przypadku wyraźnie widoczny był podział na dwie subpopulacje komórkowe (Rys. 2). W przypadku wyższej dawki promieniowania również można było zaobserwować różną dynamikę odpowiedzi komórkowej w kolejnych symulacjach, jednak zdecydowana większość komórek ostatecznie wkroczyła na ścieżkę apoptotyczną (Rys. 3).



Rysunek 2 Przebiegi czasowe białek (2Gy)

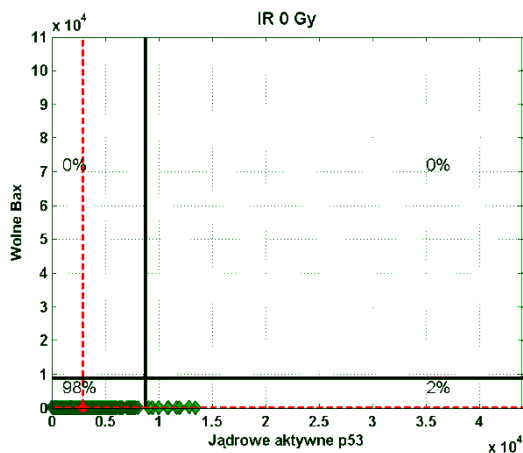


Rysunek 3 Przebiegi czasowe białek (4Gy)

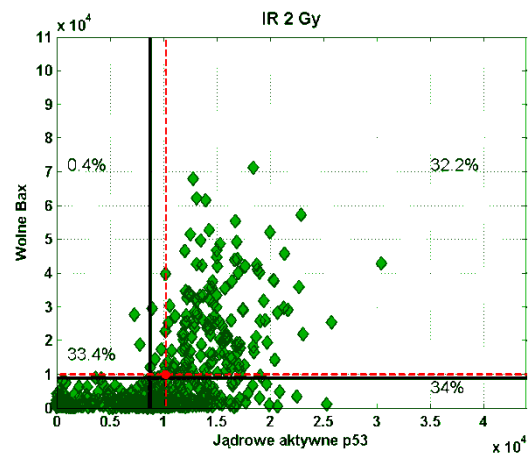
### 3.2. Decyzja o losie komórki

Do podjęcia ostatecznej decyzji o konieczności wkroczenia na ścieżkę apoptotyczną potrzebny był dłuższy odcinek czasu, dlatego też decyzja o losie komórki sprawdzana była po 36 godzinach po napromienieniu. W tym celu porównywano poziomy białek do wprowadzonych poziomów granicznych. Poziom ufosforylowanego, jądrowego białka p53 przekraczający wprowadzoną granicę, był wskaźnikiem, że w danej komórce wystąpiła blokada cyklu komórkowego (Rys. 4, 5 i 6, prawa dolna ćwiartka). Jeśli w komórce dodatkowo wystąpił również wzrost poziomu wolnego białka Bax powyżej wprowadzonego poziomu granicznego, komórka taka była zakwalifikowana jako apoptotyczna (Rys. 4, 5 i 6, prawa górna ćwiartka). Komórki o niskich poziomach obu białek były to komórki zdolne do proliferacji (Rys. 4, 5 i 6, lewa dolna ćwiartka), natomiast lewa górna ćwiartka odpowiadała komórkom, w których decyzja nie była jednoznaczna, a do określenia ich losu należałoby wykorzystać dłuższy odcinek czasowy.

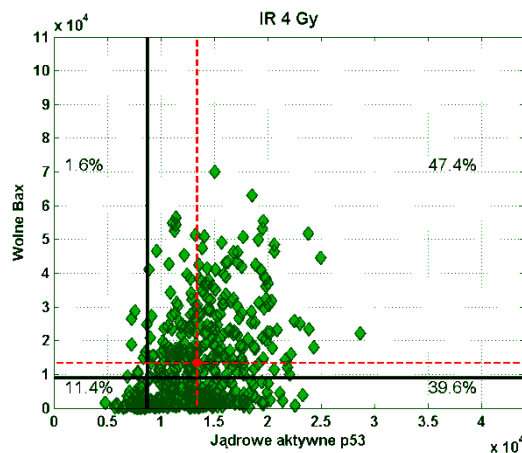
W próbie kontrolnej zdecydowana większość komórek pozostała w stanie proliferującym, natomiast w 2% populacji zaobserwowano blokadę cyklu komórkowego, co wynikało z stochastycznej aktywacji genów (Rys. 4). Pod wpływem promieniowania o dawce 2 Gy w 34% komórek nastąpiła blokada cyklu komórkowego, natomiast w 32,2% komórek aktywacja apoptozy. Zaobserwowano również wzrost średnich poziomów białek, oznaczonych na wykresie czerwonymi, przerywanymi liniami (Rys. 4). W przypadku wyższej dawki promieniowania prawie połowa komórek (47,4%) wstąpiła na ścieżkę apoptotyczną, natomiast w 39% komórek nastąpiła blokada cyklu komórkowego. Jednocześnie zauważono dalszy wzrost średnich poziomów białek w populacji (Rys. 6).



Rysunek 4 Los komórek w próbie kontrolnej



Rysunek 5 Los komórek po promieniowaniu 2Gy

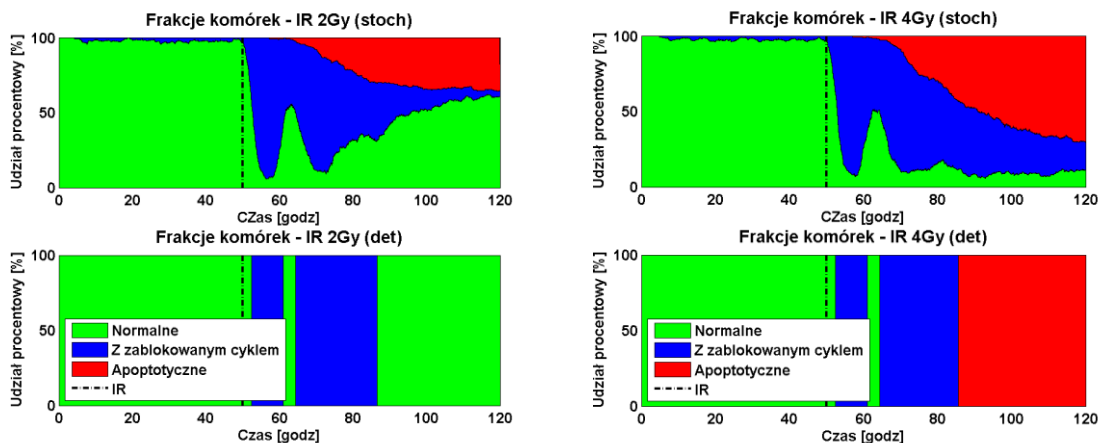


Rysunek 6 Los komórek po promieniowaniu 4Gy

### 3.3. Zmiana decyzji w czasie

W celu porównania decyzji o losie komórki otrzymanych metodami deterministycznymi oraz stochastycznymi wykonano wykresy przedstawiające podział populacji pod względem podjętej decyzji w czasie całego eksperymentu. (Rys. 7 i 8). Wyniki stochastyczne pokazane na górnych wykresach pokazują zróżnicowanie populacji. Już przed zadziałaniem czynnika stresowego występowała niewielka frakcja z zablokowanym cyklem komórkowym. Po napromieniowaniu w dużej subpopulacji komórkowej pojawił się sygnał do blokady podziałów komórkowych. W ok. 20 godzinie po napromieniowaniu zaobserwowano wystąpienie drugiego sygnału do blokady cyklu, który wynikał z oscylacji poziomów białka p53. W eksperymencie o mniejszej dawce promieniowania w dużej części komórek uszkodzenia DNA zostały efektywnie naprawione i komórki powróciły do stanu normalnego. Jednocześnie po ok. 30 godzinach od wystąpienia czynnika stresowego zaobserwowano pojawienie się komórek apoptotycznych. Frakcja apoptotyczna stabilizuje się

na poziomie ok. 35% całej populacji komórkowej (Rys. 7, wykres górny). W przypadku wyższej dawki promieniowania również wystąpiły dwa gwałtowne sygnały do blokady cyklu komórkowego. Ze względu na dużą ilość uszkodzeń DNA, nie mogły one być skutecznie naprawione, dlatego w aż ok. 65% komórek obserwuje się apoptozę. Tylko ok. 10% całej populacji powróciła do stanu normalnego (Rys. 8, górny wykres). W przypadku wykresów deterministycznych łatwiejsze było zaobserwowanie momentu wystąpienia sygnału do blokady cyklu komórkowego oraz apoptozy, ponieważ otrzymano zbiorczą informację o odpowiedzi większości komórek w populacji. Jednakże niemożliwe było zaobserwowanie podziału na subpopulacje, przez co nie była widoczna aktywacja apoptozy w przypadku niższej dawki promieniowania oraz naprawa uszkodzeń w przypadku wyższej dawki (Rys. 7 i 8, dolny wykres).



Rysunek 7 Zmiana decyzji o losie komórki w czasie (2Gy) Rysunek 8 Zmiana decyzji o losie komórki w czasie (4Gy)

#### 4. Dyskusja

Problem regulacji śmierci komórkowej jest w ścisłym kręgu zainteresowań badaczy ze względu na jego znaczenie w chorobach nowotworowych. Przedstawione eksperymenty pokazują, że wyższe dawki promieniowania jonizującego, skutkują rozleglejszymi uszkodzeniami DNA i powodują większy wzrost poziomu białka p53. Utrzymujący się przez dłuższy czas wysoki poziom p53 pozwala komórce na aktywację procesów związanych z apoptozą, m.in. regulację ekspresji odpowiednich genów, transkrypcję oraz translację a także zmiany ilości białek na błonie mitochondrialnej. W wyniku tych procesów obserwuje się wzrost poziomu wolnego białka Bax, które poprzez tworzenie homokompleksów powoduje uwolnienie Cytochromu C i ostateczną śmierć komórki. Wyniki takie są również uzyskiwane w eksperymentach biologicznych [7, 8]. Przeprowadzone symulacje stochastyczne pokazują, że los komórki jest zależny nie tylko od dawki promieniowania. Startując z tych samych warunków początkowych i stosując ten sam czynnik wymuszający otrzymuje się zróżnicowane przebiegi poziomów białek, które można przypisać do różnych odpowiedzi poszczególnych komórek. Decyzja komórkowa jest uzależniona od różnych czynników, charakterystycznych właściwości komórki, losowości aktywacji genów oraz naprawy DNA. Losowość procesów skutkuje różnymi poziomami białek w komórkach, przez co powstają subpopulacje komórek, które naprawiły uszkodzenia, pozostają w stanie blokady podziałów lub aktywowały apoptozę. Modelowanie deterministycznie nie uwzględnia losowości zdarzeń, przez co niemożliwe jest uzyskanie zróżnicowanej odpowiedzi. Wynik deterministyczny w przybliżeniu odpowiada uśrednionemu wynikowi wielu symulacji stochastycznych, przez co można go porównać z wynikiem charakterystycznym dla całej populacji. Wyniki symulacji deterministycznych są nie tylko łatwiejsze w analizie, ale również lepiej oddają niektóre eksperymenty biologiczne, ponieważ w przypadku badań ekspresji mRNA w badaniu PCR oraz poziomów białek przy pomocy metody *Western blot* otrzymuje się średni poziom białek z zebranej próbki zawierającej komórki w różnym stanie. Jednocześnie eksperymenty biologiczne wykorzystujące cytometrię przepływową pozwalają na badanie stanu poszczególnych komórek w populacji, co łatwo można odnieść do wyników otrzymywanych poprzez symulacje stochastyczne.

## 5. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wpisują się w nurt badań nad procesem nowotworzenia komórek i przedstawiają nowe spojrzenie na analizę ścieżek sygnałowych w komórkach. Badania biologiczne ze względu na koszty i ograniczenia sprzętowe często nie dają możliwości jednoczesnego analizowania różnych czynników. Opublikowane wyniki modeli matematycznych uzyskiwane są metodami deterministycznymi, przez co nie pozwalają na zaobserwowanie zróżnicowania populacji. Dzięki przeprowadzeniu symulacji stochastycznych udało się wykazać, że w przypadku niższej dawki promieniowania duża frakcja komórkowa po przejściowej blokadzie cyklu komórkowego powróciła do stanu normalnego, a jednocześnie w pewnej części populacji aktywowany został proces apoptozy. Wyższa dawka promieniowania pozwala na uzyskanie większej frakcji apoptotycznej, choć nawet w tym przypadku w części komórek jest możliwa efektywna naprawa uszkodzeń DNA. Pomimo większej złożoności obliczeniowej oraz czasochłonności, w przypadku niektórych symulacji procesów biologicznych warto rozważyć modelowanie stochastyczne, ponieważ otrzymane w ten sposób wyniki lepiej oddają rzeczywisty stan populacji komórkowej.

## 6. Bibliografia

- [1] Alberts, B. [i in.]. (2007) Podstawy biologii komórki T. 2. Wyd. II zmienione. Wydawnictwo Naukowe PWN, ISBN 978-83-01-14470-8.
- [2] Renehan, AG., Booth, C., Potten, CS. (2001) What is apoptosis, and why is it important?, *BMJ*, 322(23), 1536-1538
- [3] Vousden, KH., Lu, X. (2002) Live or let die: the cell's response to p53, *Nature*, 2, 594-604
- [4] Gillespie, DT. (1977) Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions, *J Phys Chem-US*, 81(25), 2340- 2361
- [5] Haseltine, EL., Rawlings, JB. (2002) Approximate simulation of coupled fast and slow reactions for stochastic chemical kinetics, *J Chem Phys*, 117(15), 6959-6969
- [6] Puszyński, K., Hat, B., Lipniacki, T. (2008) Oscillations and bistability in the stochastic model of p53 regulation, *J Theor Biol*, 254, 452-465
- [7] Kracikova, M., Akiri, G., George, A., Sachidanandam, R., Aaronson, SA. (2013) A threshold mechanism mediates p53 cell fate decision between growth arrest and apoptosis, *Cell Death Differ*, 20, 576-588
- [8] Newton, K., Strasser, A. (2000) Ionizing radiation and chemotherapeutic drugs induce apoptosis in lymphocytes in the absence of Fas or FADD/MORT1 signaling: implications for cancer therapy, *J Exp Med*, 191(1), 195-200



**STRUKTURA I WŁASNOŚCI CIENKICH WARSTW  $Al_2O_3$   
WYTWORZONYCH W PROCESIE ALD**

Autor: Paulina Boryło <sup>a</sup>  
Opiekun naukowy: dr hab. inż. Krzysztof Lukaszewicz  
<sup>a</sup> Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych  
Wydział Mechaniczny Technologiczny  
Politechnika Śląska  
e-mail: paulina.borylo@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** ALD,  $Al_2O_3$ , twardość, scratch test, SEM, AFM

**Streszczenie:** W pracy przedstawiono wyniki badań struktury i własności mechanicznych cienkich warstw  $Al_2O_3$  naniesionych techniką osadzania warstw atomowych (ALD) na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że wykazują otrzymane warstwy wykazują zwartą budowę. Wraz ze wzrostem temperatury procesu osadzania warstw wzrastają ich własności mechaniczne.

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF THIN FILMS  $Al_2O_3$  DEPOSITED BY ALD PROCESS.**

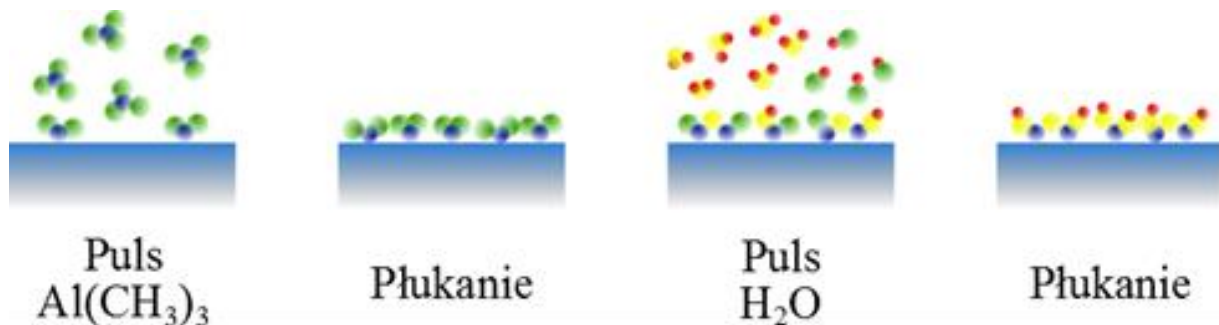
**keywords:** ALD,  $Al_2O_3$ , hardness, scratch test, SEM, AFM



## Wstęp

Tlenek aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  należy do grupy ceramiki białych. Charakteryzuje się wysoką gęstością, dobrymi własnościami wytrzymałościowymi, wysoką temperaturą topnienia, wysoką twardością, odpornością na ścieranie, kruchością oraz wysoką odpornością na działanie środowiska agresywnego. Stosowany jest na elementy maszyn i urządzeń, od których wymagana jest duża wytrzymałość mechaniczna w wysokich temperaturach, podłoża izolacyjne w obwodach scalonych oraz w medycynie jako elementy protez czy też wypełnienia dentystyczne. Często  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest także wykorzystywany w postaci powłok na różnego rodzaju materiałach. Powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  znajdują zastosowanie głównie jako powłoki ochronne oraz techniczne. Jako przykłady można podać warstwy poprawiające konwersję promieni słonecznych na energię stosowane w fotowoltaice, warstwy chroniące przed korozją na membranach filtracyjnych, czy też w produkcji półprzewodników [1-14].

Obiecującą metodą wytwarzania warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest metoda osadzania warstw atomowych (ALD), która zapewnia dokładną kontrolę osadzanych warstw, wysoką jednorodność, równomierność na całej powierzchni powlekanego przedmiotu, brak porowatości oraz samoograniczenie wzrostu warstwy. Metoda ALD jest uważana za jedną z odmian metody chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD). Pomimo wielu podobieństw pomiędzy tymi metodami dużo ważniejsze są różnice. Metoda ALD charakteryzuje się pulsacyjnym przebiegiem procesu. W podstawowym przebiegu procesu można wyróżnić cztery etapy, które tworzą jeden cykl ALD (rys. 1): wprowadzenie pierwszego prekursora do komory wzrostu, przepłukanie komory gazem obojętnym (np. argon), wprowadzenie drugiego prekursora oraz ponowne płukanie komory. Dzięki temu, że w komorze zawsze znajduje się tylko jeden prekursor może się on cechować większą reaktywnością (nie ma możliwości zajścia reakcji pomiędzy prekursorami). Proces prowadzony w przedstawiony sposób ogranicza wzrost powłoki do jednej warstwy atomów w każdym pulsie [3,6,9,13-21].



Rys. 1. Schemat procesu osadzania warstw atomowych [6,8,9,18,19]

## Material do badań i metodyka

Badania zostały przeprowadzone na próbkach wykonanych ze stali narzędziowej do pracy na gorąco – X40CrMoV5-1 (o składzie chemicznym podanym w tab. 1) z powłoką z tlenku aluminium, która została wytworzona metodą ALD na urządzeniu R-200 firmy Picosun. Proces nanoszenia warstw został przeprowadzony dla trzech temperatur: 150, 225 oraz 300°C. Warstwa  $\text{Al}_2\text{O}_3$  została osadzona przy użyciu trimetyloaluminium (TMA) oraz  $\text{H}_2\text{O}$  jako prekursorów przy stałej liczbie cykli wynoszącym 2000.

Tab. 1. Skład chemiczny stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1

Stężenie masowe pierwiastków								
C	Mn	Si	P	S	Cr	W	Mo	V
0,398	0,36	1,03	0,016	0,003	5,05	0,01	1,32	0,94

Pomiar twardości instrumentalnej wytworzonych warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  został przeprowadzony metodą Olivera & Pharra przy wykorzystaniu wglębniaka Berkovicha na platformie otwartej Micro-Combi-Tester firmy CSM Instruments. Wartość siły obciążającej wynosiła 0,15 mN przy szybkości narastania wynoszącej 0,30 mN/min.

Przyczepność powłoki do podłoża została zbadana z wykorzystaniem metody „scratch test” przy obciążeniu 0,03÷20 N ze szybkością wzrostu obciążenia 10 N/min na platformie otwartej Micro-Combi-Tester firmy CSM Instruments.

Topografia powierzchni badanych warstw została wyznaczona na podstawie pomiarów przeprowadzonych przy użyciu mikroskopu sił atowych (AFM) XE-100 firmy Park System. W trakcie pomiaru skanowaniu została poddana powierzchnia o wymiarach  $25 \times 25 \mu\text{m}$ .

Badania fraktograficzne analizowanych warstw zostały wykonane na przelomach porzecznych przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego SUPRA 35 firmy ZEISS, który jest wyposażony w detektor do analizy składu chemicznego EDS.

### Omówienie wyników badań

W tab. 2 przedstawiono wyniki pomiarów twardości instrumentalnej dla poszczególnych próbek. Najwyższą twardością charakteryzuje się warstwa osadzona w temperaturze  $300^\circ\text{C}$ , natomiast wraz z obniżaniem temperatury procesu następuje spadek wartości twardości badanych próbek.

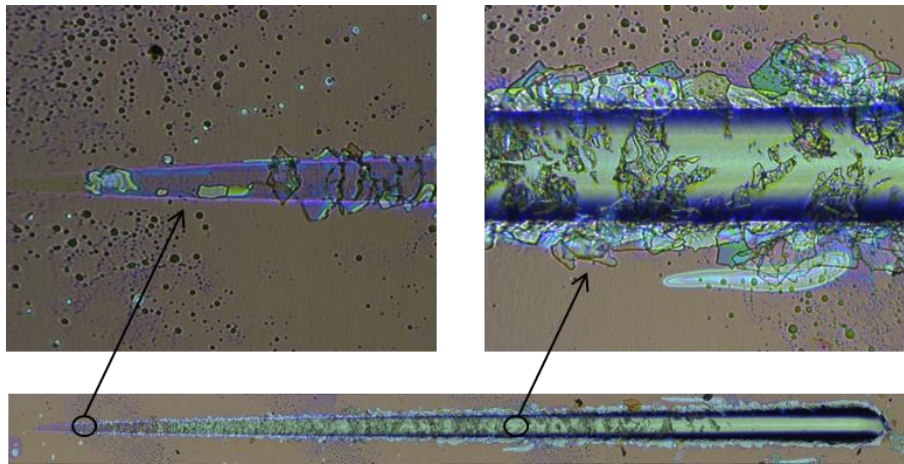
Tab. 2. Zestawienie wyników pomiaru twardości instrumentalnej dla poszczególnych próbek

Temperatura wytwarzania warstw	Twardość instrumentalna $H_{IT}$ [MPa]
$150^\circ\text{C}$	5382
$225^\circ\text{C}$	6921
$300^\circ\text{C}$	7285

W tab. 3 zestawiono wyniki pomiarów przyczepności wytworzonej warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do materiału podłoża. Badane warstwy charakteryzują się niską przyczepnością do podłoża oraz wysoką kruchością, co przedstawiono na rys. 2. Najlepszą przyczepność wykazała warstwa otrzymana w temperaturze  $225^\circ\text{C}$ .

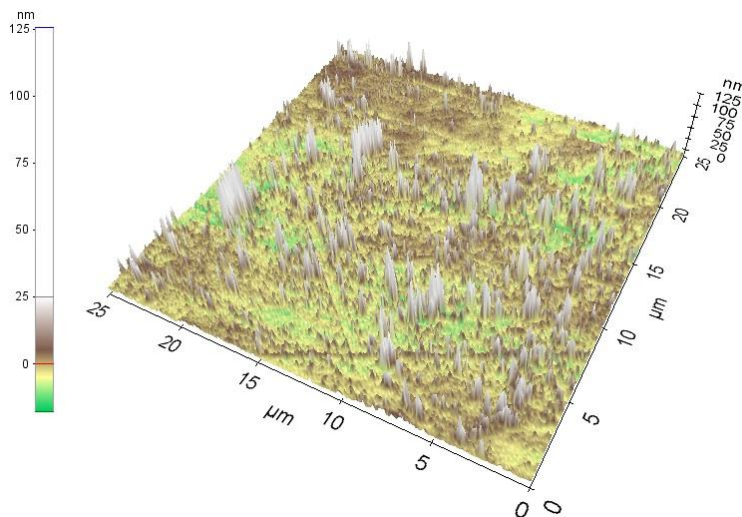
Tab. 3. Zestawienie wyników pomiaru przyczepności wytworzonych warstw do podłoża wykonanych metodą „scratch test”

Temperatura procesu	Obciążenie krytyczne	Zarejestrowane obciążenie $F_n$ , [N]
$150^\circ\text{C}$	$L_{C1}$	0,85
	$L_{C2}$	7,11
$225^\circ\text{C}$	$L_{C1}$	1,23
	$L_{C2}$	11,00
$300^\circ\text{C}$	$L_{C1}$	1,18
	$L_{C2}$	8,16

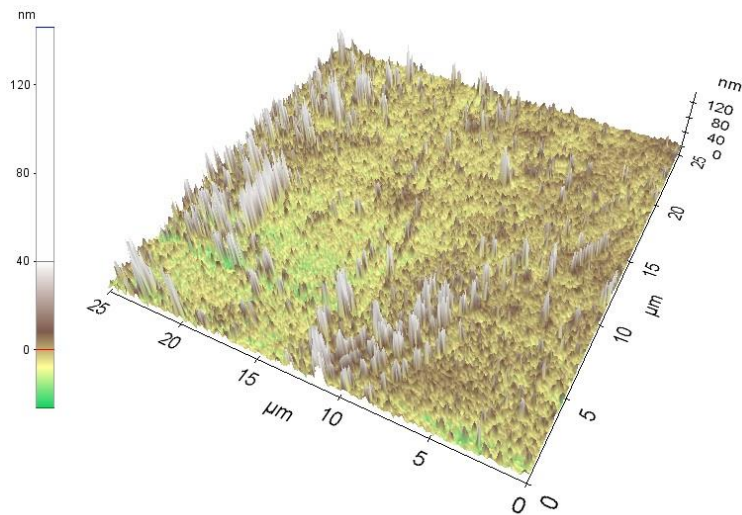


Rys. 2. Ślad zarysowania warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  osadzonej w temperaturze  $225^\circ\text{C}$ : a) obciążenie krytyczne  $L_{C1}$ ; b) obciążenie krytyczne  $L_{C2}$ ; c) rysa powstała podczas badania

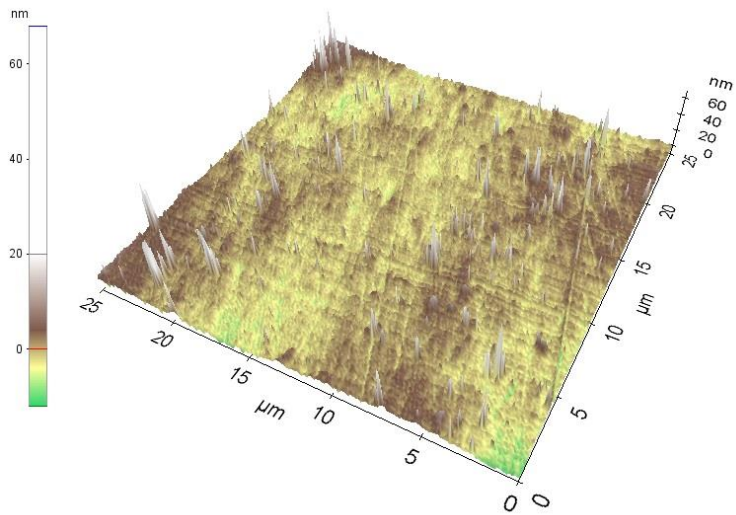
Na rys. 3 – 6 przedstawiono obraz topografii powierzchni dla każdej z próbek oraz dla podłoża bez naniesionej warstw. Na rysunkach 3 – 5 widać liczne nierówności powierzchni, które mogą być związane z procesem przygotowania powierzchni podłoża i/lub samego procesu nanoszenia warstw. Nierówności zmieniają się pod wpływem temperatury; na próbce otrzymanej w temperaturze  $150^\circ\text{C}$  (rys. 3) nierówności występują na całej powierzchni w sposób nieuporządkowany, w przypadku dwóch kolejnych próbek osadzonych w temperaturach  $225$  (rys. 4) oraz  $300^\circ\text{C}$  (rys. 5) nierówności jest mniej, zwłaszcza w przypadku próbki osadzonej w temperaturze  $300^\circ\text{C}$ . Dodatkowo na próbce wytworzonej w temperaturze  $225^\circ\text{C}$  nierówności rozmieszczone są w sposób uporządkowany. W przypadku próbki bez naniesionej warstwy (rys. 6) powierzchnia jest gładka, bez nierówności.



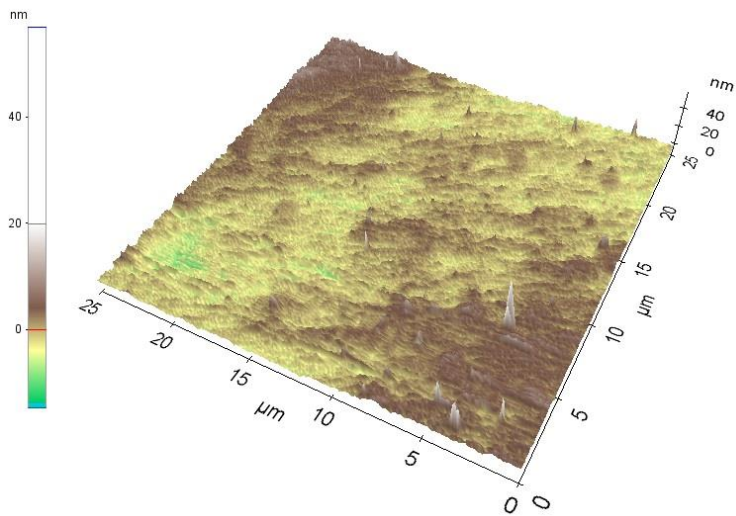
Rys. 3. Topografia powierzchni warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytworzonej w temperaturze  $150^\circ\text{C}$  metodą ALD



Rys. 4. Topografia powierzchni warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytworzonej w temperaturze  $225^\circ\text{C}$  metodą ALD



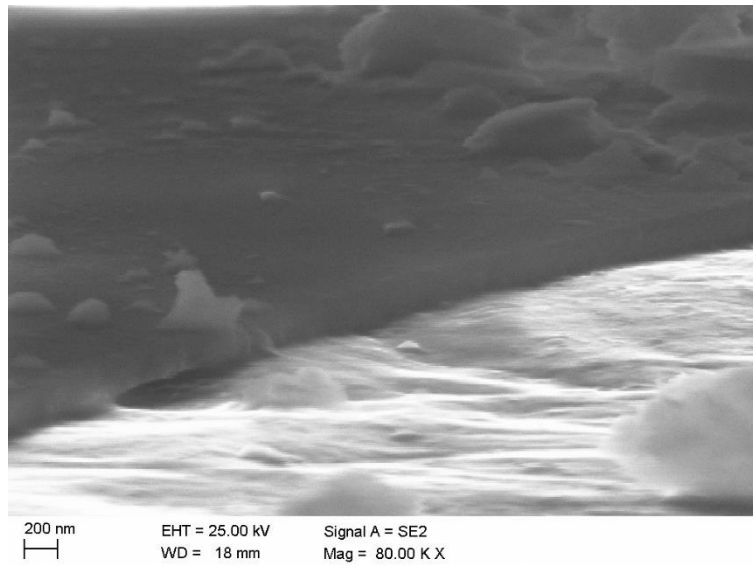
Rys. 5. Topografia powierzchni warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytworzonej w temperaturze  $300^\circ\text{C}$  metodą ALD



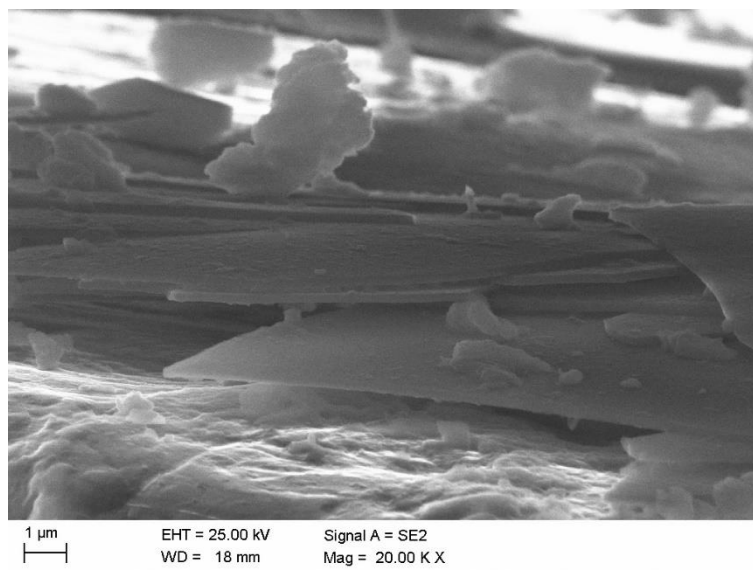
Rys. 6. Topografia powierzchni próbki wykonanej ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 bez naniesionej warstwy



Wyniki badań fraktograficznych przeprowadzonych w elektronowym mikroskopie skaningowym wykazują, że wytworzone warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  charakteryzują się jednorodnością oraz brakiem porów w strukturze badanej warstwy (rys. 7). Na rys. 8 przedstawiono kruchy przełom, który został potwierdzony badaniami przyczepności metodą „scratch test” (opisanymi powyżej). Widoczne są pęknięcia warstwy i jej fragmenty, które przemieściły się w czasie wykonania przełomu poprzecznego próbki.



Rys. 7. Struktura przełomu poprzecznego badanej warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytworzonej w temperaturze  $150^\circ\text{C}$  metodą ALD



Rys. 8. Kruchość analizowanej warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytworzonej metodą ALD w temperaturze  $150^\circ\text{C}$

### Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że:

- badane powłoki wytworzone metodą ALD zostały prawidłowo naniesione na materiał podłoża, wykazują one zwartą budowę, bez widocznych rozwarstwień i defektów;
- badane powłoki charakteryzują się dobrą przyczepnością do materiału podłoża, najwyższą wartością siły obciążenia krytycznego wykazuje powłoka wytworzona w temperaturze  $225^\circ\text{C}$ ;
- badane powłoki charakteryzują się wysoką twardością lecz negatywnym skutkiem tego jest ich kruchość;



- wraz ze wzrostem temperatury osadzania powłok wzrastają ich własności mechaniczne i użytkowe, w tym twardość i przyczepność do materiału podłoża.

## Literatura

- [1] M. Blicharski, *Wstęp do inżynierii materiałowej*, Wydawnictwo WNT, Warszawa, 2012.
- [2] M. Kupczyk, *Inżynieria powierzchni. Powłoki przeciwzuzyciowe na ostrza skrawające*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2008.
- [3] P. M. Martin (ed.), *Handbook of deposition technologies for films and coatings - science, applications and technology*, Elsevier Inc., Stany Zjednoczone, 2010.
- [4] L. Zhang, H. C. Jiang, C. Liu, J. W. Dong, P. Chow; *Annealing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by atomic layer deposition*; Journal Of Physics D: Applied Physics; 40 (2007) 3707–3713.
- [5] D. Rylska, J. Sokołowski, M. Łukomska, M. Pers, L. Klimek; *Wpływ powłok ochronnych Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiC na odporność korozyjną stopu Wirobond C*; Protetyka Stomatologiczna; tom. LVI, nr 1/2006.
- [6] A. C. Jones, M. L. Hitchman, *Chemical Vapour Deposition 'Precursors, Processes and Applications'*, The Royal Society of Chemistry, Wielka Brytania, 2009.
- [7] G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H. F. W. Dekkers, S. De Wolf, G. Beaucarne, *Very low surface recombination velocities on p-type silicon wafers passivated with a dielectric with fixed negative charge*, Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 3438–3443.
- [8] L. A. Dobrzański, M. Szindler; *Sol-gel and ALD antireflection coatings for silicon solar cells*; Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowania; 2012, vol. 53, nr 8, s. 125-127.
- [9] P. Boryło, M. Szindler, M.M. Szindler, *Metoda atomowego osadzania cienkich warstw optycznych*, Zeszyty Studenckich Kół Naukowych 30 (2014) 3-8.
- [10] F. Li, L. Li, X. Liaoa, Y. Wanga, *Precise pore size tuning and surface modifications of polymeric membranes using the atomic layer deposition technique*, Journal of Membrane Science 385-386 (2011) 1-9.
- [11] M. D. Groner, S. M. George, R. S. McLean, P. F. Carcia, *Gas diffusion barriers on polymers using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomic layer deposition*, Applied Physics Letters 88 (2006) 051907.
- [12] S. H. K. Park, J. Oh, C.S. Hwang, J. I. Lee, Y. S. Yang, H. Y. Chu, K. Y. Kang, *Ultra Thin Film Encapsulation of OLED on Plastic Substrate*, ETRI Journal 27/5 (2005) 545-550.
- [13] G. Łuka, *Warstwy ZnO i ZnO:Al otrzymane metodą osadzania warstw atomowych do zastosowań w organicznej elektronice*, Rozprawa doktorska, Polska Akademia Nauk, Warszawa, 2011.
- [14] M. Godlewski, E. Guziejewicz, G. Łuka, S. Gierałtowska, T. A. Krajewski, Ł. Wachnicki, *Technologia Osadzania Warstw Atomowych – zastosowania w elektronice*, Elektronika 8 (2011) 82-84.
- [15] N. Pinna (ed.), M. Knez (ed.), *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [16] H. S. Nalwa (ed.), *Handbook of thin film materials Vol. 1, Deposition and processing of thin films*, Academic Press, San Diego, 2002.
- [17] L. A. Dobrzański, A. D. Dobrzańska-Danikiewicz, *Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich*, Open Access Library, Volume 5, 2011
- [18] Atomic Layer Deposition | Beneq, <http://www.beneq.com/atomic-layer-deposition.html>, 2013.
- [19] 原子層堆積法 (ALD) 用前駆体化合物SigmaAldrich, <http://www.sigmaaldrich.com/japan/materialscience/micro-nano/vapor-deposition-precursors.html>, 2013.
- [20] M. D. Groner, S. M. George, R. S. McLean, P. F. Carcia, *Gas diffusion barriers on polymers using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomic layer deposition*, Applied Physics Letters 88 (2006) 051907.
- [21] G. Cao, *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*, Imperial College Press, London, 2004.



## WEWNĘTRZNE SYSTEMY LOGISTYCZNE PRZEDSIĘBIORSTWA PRODUKCYJNEGO

Autorzy: Maciej Porębski, Kamil Szymański

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Marzena Kramarz

Instytut Zarządzania i Administracji

Zakład Zarządzania Przedsiębiorstwem i Logistyki

Wydział Organizacji i Zarządzania

Politechnika Śląska

e-mail: maciej.porebski@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** System logistyczny, przedsiębiorstwo produkcyjne, transport wewnętrzny, opakowanie, przepływ materiałowo - informacyjny.

### **Streszczenie:**

W prężnie rozwijającej się gospodarce wolnorynkowej przedsiębiorstwa produkcyjne konkurują ze sobą o klienta, nie tylko wyrobem, ale również czasem realizacji zamówienia, obsługą posprzedażową, przepływem materiałów i informacji, elastycznością na zamówienia niestandardowe oraz usługami dodatkowymi. W tej sferze ważną pozycję odgrywają wewnętrzne procesy logistyczne. Odpowiednia eksploatacja wewnętrznego systemu logistycznego ma na celu zapewnienie bezpieczeństwa pracownikom, wyrobom oraz środowisku naturalnemu. Sprawne wytwarzanie dóbr jest możliwe tylko dzięki dobrze skoordynowanym procesom przepływów materiałowych i informacyjnych. Zagadnienie wewnętrznych procesów logistycznych jest niezwykle szerokie, daje możliwość wprowadzania wielu zmian, reorganizacji, doskonalenia lub usprawnień, niosących za sobą wymierne korzyści dla przedsiębiorstwa.

## INTERNAL MANUFACTURING ENTERPRISE LOGISTICS SYSTEMS

**keywords:** Logistics system, manufacturing company, handling, packaging, flow of material and information.

Podczas analizy systemu logistycznego udaje się wyróżnić trzy struktury:

- Przestrzenną, która odnosi się do połączenia elementów systemu oraz przepływu strumieni towarów,
- Organizacyjną, która wskazuje na zorganizowanie elementów systemu,
- Informacyjną, odnoszącą się do przepływów w systemach finansowych i informacyjnych.

System logistyczny cechuje się spójnością, zazwyczaj wysokiego stopnia, która wskazuje na powiązania i zależności poszczególnych podsystemów, elastycznością, reagującą na wpływ otoczenia ekonomicznego i konkurencji oraz podatnością na zmiany cen i podatków.

W przedsiębiorstwie produkcyjnym, rozpatrując system logistyczny, należy skupić się na takich obszarach działalności jak:

- Zapasy materiałów, surowców i półproduktów,
- Transport wewnątrzzakładowy,
- Ewidencję materiałową,
- Utylizację odpadów poprodukcyjnych.

### **Podsystem transportu wewnętrznego**

Transport wewnątrzzakładowy to istotny składnik infrastruktury procesów logistycznych. Wpływa on aktywnie na szybkość przepływu, poziom wydajności czy jakość ładunków i ochronę przed uszkodzeniem. Odnosi się głównie do transportu na małe odległości. Zdarza się jednak, że przy dużym rozproszeniu zakładów lub elementów (magazyny, hale produkcyjne) odległości są znaczne. Odnosi się to również do przewozów pomiędzy sąsiadującymi fabrykami, jeśli tak przebiega proces produkcji.

W infrastrukturze transportu wewnętrznego wykorzystuje się:

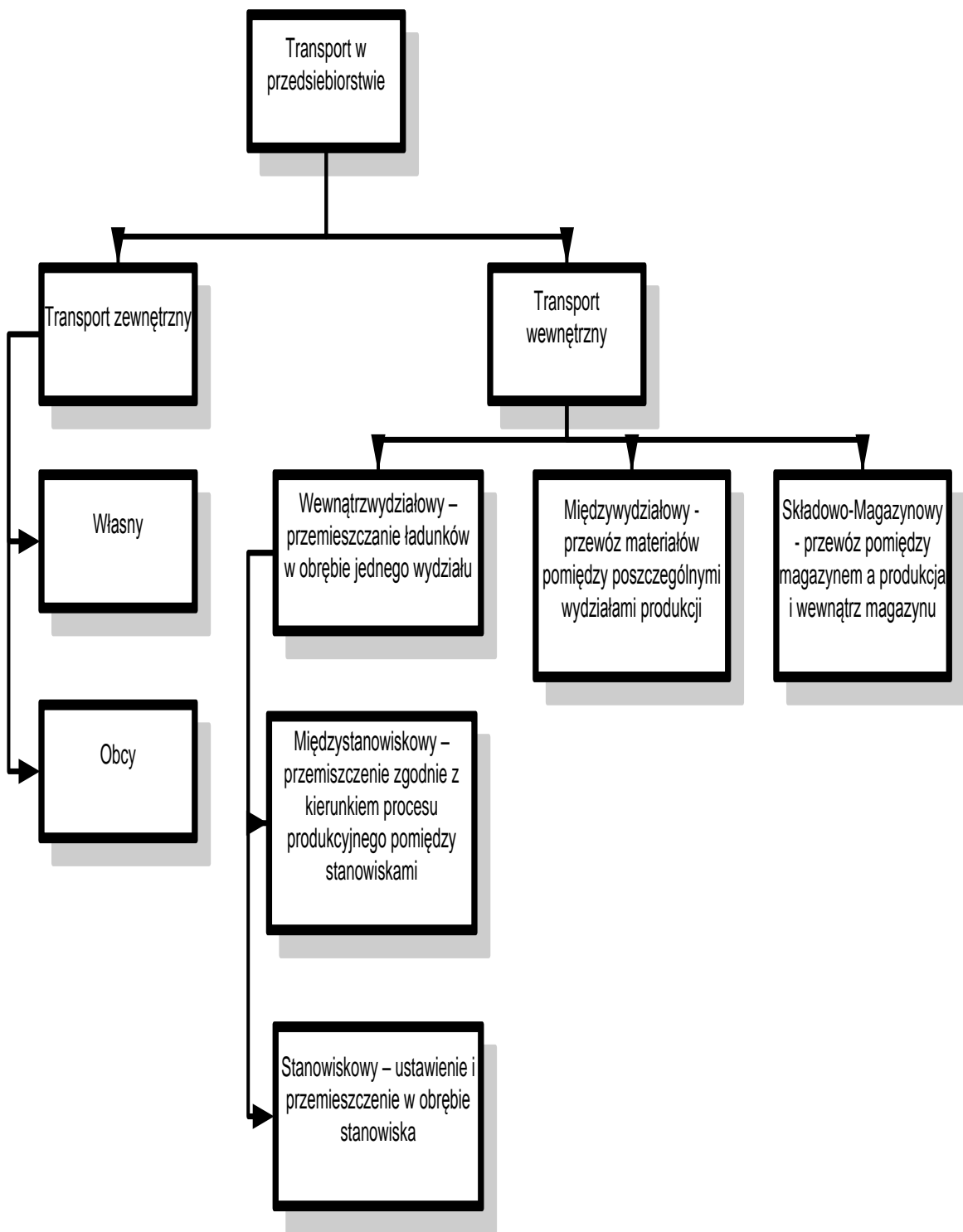
- Dźwignice,
- Wózki ręczne,
- Wózki widłowe,
- Przenośniki,
- Taśmociągi,
- Kolejki podwieszane,
- Samochody dostawcze i ciężarowe,
- Kontenery,
- Kolej wewnątrzzakładową,
- Rurociągi.

Dobór środków technicznych wykorzystywanych w systemie logistycznym powinien być dostosowany do potrzeb. Powinno się uwzględniać nie tylko parametry techniczne, ale również zdolność do pracy w systemach zintegrowanych oraz koszty ich zakupu i eksploatacji.

Transport w przedsiębiorstwie w zależności od miejsca działania dzielimy na:

- Zewnętrzny, realizujący przemieszczanie ładunków od dostawców i do odbiorców
- Wewnętrzny, realizujący przepływ materiałów z magazynu do produkcji i dalej zgodnie z procesem produkcji, aż do magazynu wyrobów gotowych.

Dokładny podział transportu wewnętrznego przedstawia rys.1.



Rysunek 10 Podział transportu zakładowego

Źródło: opracowanie własne

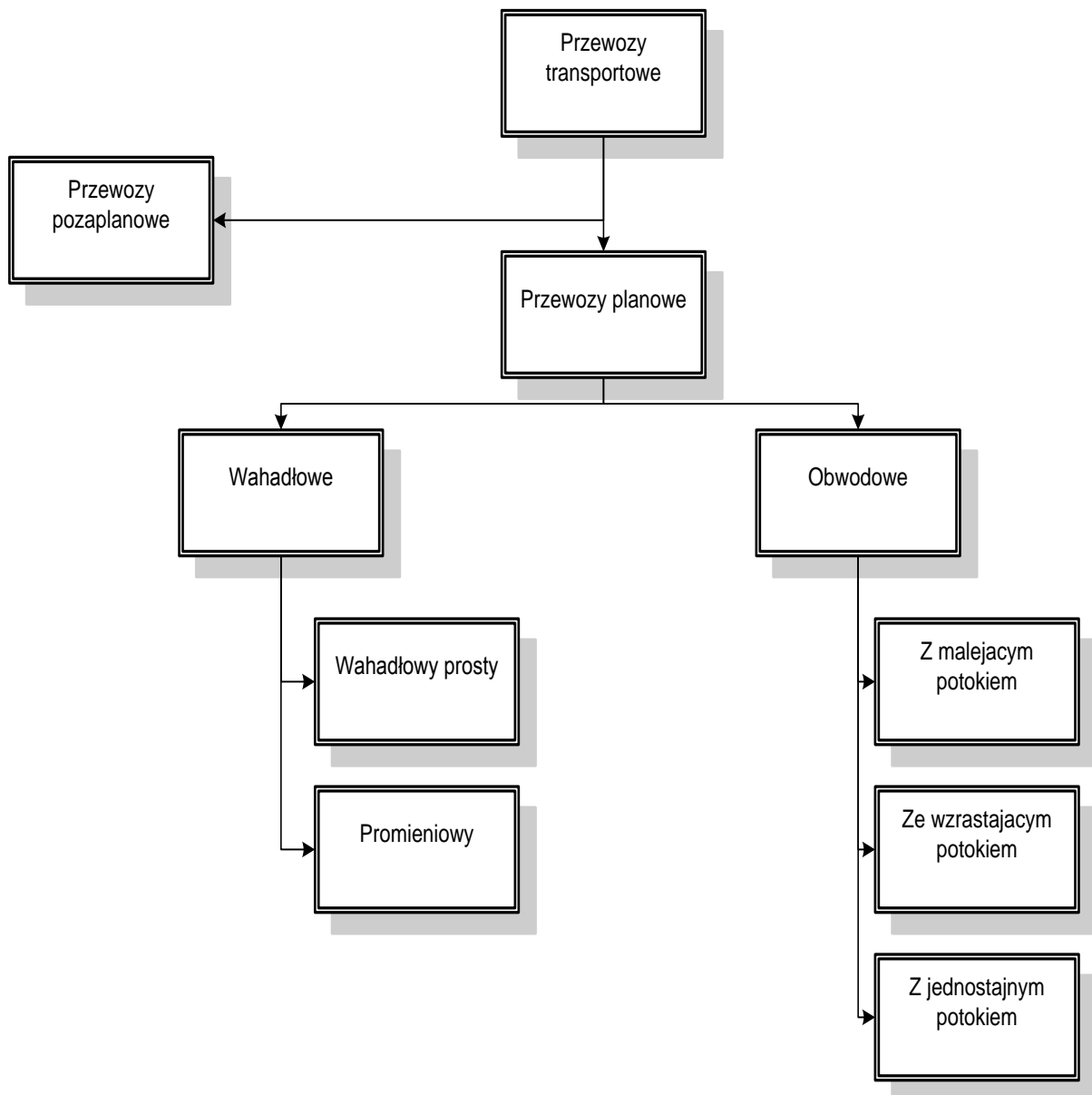
Transport wewnętrzny powinien cechować się ścisłym powiązaniem wszystkich środków transportu wykorzystywanych w przedsiębiorstwie, który zapewni sprawny przepływ ładunków. Głównym celem stawianym przed transportem jest skrócenie cykli produkcyjnych oraz obniżenie kosztów produkcji. Aby spełnić te założenia należy wprowadzić szereg zasad. Należy do nich m.in.:

- Skrócenie dróg transportowych do minimum,
- Maksymalizacja prędkości przy zachowaniu zasad bezpieczeństwa ludzi i ładunku,

- Minimalizacja czynności przeładunkowych,
- Skrócenie czasu za i wyładunku,
- Dostosowanie środków transportu do potrzeb,
- Maksymalizacja wykorzystania środków transportu,
- Optymalizacja dróg transportowych i operacji w trakcie,
- Minimalizacja prac uciążliwych dla człowieka i w miarę możliwości ich mechanizacja.

Przewozy wykonywane w przedsiębiorstwie odznaczają się ustalonymi zadaniami transportowymi, własnym harmonogramem i przydziałem środków transportu do zadań. W przypadku zadań transportowych nieujętych w harmonogramie, ponadgabarytowych lub wynikających ze zdarzeń losowych uznaje się je za przewozy pozaplanowe i jest to grupa przewozów ciężka do jakiegokolwiek systematyzacji. Najczęściej takie przewozy występują przy produkcji małoseryjnej lub jednostkowej.

Podział przewozów przedstawia rys.2



Rysunek 11 Podział przewozów transportowych  
Źródło: opracowanie własne



Przewozy wahadłowe proste polegają na przewożeniu ładunku zgodnie z kierunkiem procesu produkcyjnego, natomiast w przeciwnym kierunku środek transportu porusza się bez ładunku, chyba że ładunek kierowany jest w obie strony, wtedy taki rodzaj przewozu nazywa się wahadłowym dwustronnym.

Kolejnym rodzajem jest przewóz wahadłowy promieniowy. Tutaj z jednego punktu (najczęściej z magazynu) materiały rozwożone są w kilka miejsc. Niedogodnością jest słabe wykorzystanie środków transportowych spowodowane brakiem ładunku w drodze powrotnej. Wykorzystywane jest głównie w krótkich przewozach.

W przypadku systemu obwodowego z malejącym potokiem mamy do czynienia z zaopatrywaniem stanowisk roboczych w materiały. W systemie z rosnącym potokiem środek transportowy odbiera wyroby gotowe. Natomiast w przypadku jednostajnego potoku materiały są dowożone do stanowiska, a zabierane są wyroby gotowe, które trafiają na kolejną stację w procesie produkcji.

W przedsiębiorstwach produkcyjnych najczęściej stosuje się systemy hybrydowe, łączące połączenia wahadłowe z obwodowymi. Pozwala to maksymalizować wykorzystanie jednostek transportowych. W przypadku przemieszczania bez ładunku powinno się odbierać odpady z poszczególnych stanowisk. Taki rodzaj transportu wewnętrznego nazywa się rytmicznym [1].

Układy transportowe można podzielić w zależności od spełnianych przez nie funkcje na:

- Przewozowe,
- Buforowe,
- Rozdzielające, służące do podzielenia strumienia materiałów na dane stanowiska robocze (taśmy produkcyjne),
- Zbierające, służące do odbierania wyrobów wychodzących ze stanowiska i przetransportowania do miejsca składowania bądź kolejnego stanowiska roboczego,
- Mieszane.

### **Podsystem opakowań wykorzystywanych w procesie produkcyjnym.**

Opakowania w procesach logistycznych pełnią funkcje:

- Ochronne,
- Magazynowe,
- Transportowe,
- Manipulacyjne,
- Informacyjne,
- Utylizacyjne.

Opakowanie powinno być w pełni dostosowane do charakteru produktu i roli, jaką spełnia. W przypadku funkcji magazynowych, transportowych i manipulacyjnych najważniejszą cechą jest ich podatność na automatyzację oraz zdolność do dostosowywania się do obsługującego systemu. Jedną z cech opakowań jest też możliwość konsolidacji w większe jednostki transportowe, co umożliwia lepsze wykorzystanie przestrzeni dostępnej w środku transportu.

Kolejną ważną cechą opakowania jest transfer informacji. Dane zawarte w kodzie kreskowym, chipie RFID czy kodzie QR pozwalają na szybką identyfikację informacji o wadze, cechach produktu, wrażliwości na wilgoć czy temperaturę. Ułatwia to magazynowanie, manipulację na stanowiskach czy sterowanie przepływem materiałów, a także pozwala na szybką identyfikację w przypadku niezgodności z harmonogramem produkcji.

W przypadku opakowań równie ważną cechą są funkcje utylizacyjne. Recykling i ponowne użycie opakowań przyczynia się do redukcji kosztów i ochrony środowiska naturalnego. W tabeli podane podstawowe kryteria podziału opakowań. Jednak z pośród materiałów, kształtów, rozmiarów i parametrów przedsiębiorstwo powinno dobrać opakowanie optymalnie dostosowane do produktu, który będzie ochraniać.

Tabela 9 Podział opakowań.

Cechy opakowań	Rodzaje opakowań
Rodzaj tworzywa	Drewno, metal, szkło, papier, tektura, PCV, tkanina, kompozyty
Konstrukcja	Skrzynia, klatka, pudło, beczka, butla, worek, DPPL kontener
Forma	Stałe, nierozbieralne, składane
Styczność z produktem	Bezpośredni (styka się z produktem) Pośredni (nie styka się z produktem)
Przeznaczenie	Jednostkowe, Zbiorcze, Transportowe
Trwałość	Jednorazowe, Wielokrotnego użytku
Własność	Sprzedawane, Pożyczane, Zwrotne

Źródło: opracowanie własne na podstawie: Encyklopedia gospodarki materiałowej, PWN, Warszawa 1989.

### Podsystem przepływów materiałowo – informacyjnych w procesie produkcyjnym.

Podsystem przepływów materiałowych w przedsiębiorstwach produkcyjnych jest zagadnieniem złożonym. Jest wiele czynników wpływających na proces przepływów. Można je podzielić na czynniki:

- Techniczne i technologiczne, które uwzględniają metody i techniki wytwarzania i wyposażenie produkcji pod względem technicznym,
- Organizacyjne, które obejmują sferę zarządzania oraz formy, typy i odmiany procesu produkcyjnego,
- Ekonomiczne, związane z pomiarem wyników finansowych przy pomocy mierników wydajności, produktywności i sprawności,
- Społeczne, powiązane z personelem uczestniczącym w procesie produkcyjnym.

W przedsiębiorstwach produkcyjnych logistyka sprowadza się do organizacji systemu produkcji wraz z otoczeniem magazynowo transportowym. Do jej zadań należy organizowanie i kontrolowanie przepływu materiałów i wyrobów oraz planowanie materiałowe. Ponadto fizyczny proces przepływu materiałowego przez magazyny główne (zaopatrzeniowe), magazyny pośrednie (stanowiskowe, gniazdowe) oraz magazyny wyrobów gotowych. Elementami podsystemu przepływu strumienia materiałów są:

- Stanowiska robocze,
- Urządzenia magazynowe,
- Urządzenia transportowe,
- Urządzenia manipulacyjne.

Poza strumieniami materiałowymi nieodłącznym elementem są przepływy informacyjne. Ich podstawowym zadaniem jest umożliwienie sterowania procesem produkcji oraz samym przepływem materiałowym.

Głównym problemem w podsystemie przepływu materiałów i informacji jest utrzymywanie zbyt wysokich zapasów materiałowych. Jest to spowodowane przede wszystkim niepewnością, co do potrzeb produkcyjnych oraz nieprzewidywalnym popytem na produkty przedsiębiorstwa, a także złą wymiana informacji pomiędzy działami w strukturze organizacyjnej. W branży produkcyjnej zauważalna jest tendencja do zmniejszania zapasochłonności w procesie produkcyjnym. Jest to możliwe dzięki nowoczesnym systemom sterowania produkcją i zapasami klasy ERP i ERP II. Systemy te charakteryzują się możliwością integracji z dostawcami, co usprawnia przepływ materiałów i informacji oraz zmniejsza zapasy. Funkcje, jakimi charakteryzuje się taki system to:

- Ustalanie kolejności zleceń,
- Ustalanie planów produkcyjnych,
- Tworzenie grup partii produkcyjnych,
- Planowanie materiałowe,
- Zarządzanie zasobami personalnymi,



- Zarządzanie zasobami technicznymi,
- Transfer danych między stanowiskami,
- Identyfikacja elementów,
- Kontrola kompletności zamówienia.

**Bibliografia:**

- [1] J. Fijałkowski, Transport Wewnętrzny w Systemach Logistycznych. Wybrane Zagadnienia, OWPW, Warszawa 2003.
- [2] K. Dohn, Analiza przepływów materiałowych w procesie produkcyjnym, Kwartalnik Naukowy 3, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2009
- [3] Materiały promocyjne firmy dostarczającej system klasy ERP Homag Polska



## TWORZENIE MODELI MIEJSC WIĄŻĄCYCH CZYNNIKI TRANSKRYPCYJNE

Autor/Autorzy: Karolina Smolińska<sup>a</sup>, Marcin Pacholczyk<sup>a</sup>

Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Marek Kimmel<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Zakład Inżynierii Systemów

Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki

Politechnika Śląska

e-mail: karolina.smolinska@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** miejsca wiążące czynniki transkrypcyjne, macierz PWM, potencjał statystyczny, krzywe ROC, NF- $\kappa$ B

**Streszczenie:** Czynniki transkrypcyjne należą do dużej grupy białek wiążących zdolnych do tworzenia wiązań z cząsteczką DNA w obszarach zwanych miejscami wiążącymi. Najpowszechniejszą metodą prezentacji motywów miejsc wiążących czynniki transkrypcyjne są macierze wag pozycji (PWM). Stworzono własną metodę tworzenia modeli miejsc wiążących czynniki transkrypcyjne opartą na potencjale statystycznym. Algorytm jest modyfikacją rozwiązania opisanego przez Alamanova i wsp. Metoda opiera się jedynie na obliczeniach, a jako dane wejściowe wykorzystuje struktury krystalograficzne czynników transkrypcyjnych z rodziny NF- $\kappa$ B, które pobrano z bazy PDB. Dodatkowo na potrzeby projektu stworzono metodę poprawy jakości macierzy PWM w procesie wykrywania miejsc wiążących czynniki transkrypcyjne, którą oparto na analizie za pomocą krzywych ROC. Porównanie macierzy PWM wygenerowanych przy użyciu różnych potencjałów statystycznych z macierzami pochodzącymi z bazy Transfac wykazało znaczące podobieństwo.

## CREATING OF MODELS FOR TRANSCRIPTION FACTOR BINDING SITES

**keywords:** transcription factor binding sites, PWM, statistical potential, ROC curves, NF- $\kappa$ B

## Wprowadzenie

Procesy zachodzące na poziomie komórkowym, w każdym organizmie żywym, należą do niezmiernie precyzyjnych i odbywają się w ściśle określonej kolejności. Niezakłócone działanie komórek pełni kluczową rolę dla zachowania prawidłowego funkcjonowania całego organizmu.

Zrozumienie mechanizmów rządzących regulacją ekspresji genów stanowi nie lada wyzwanie dla współczesnej nauki. Stąd też szczególne zainteresowanie oddziaływaniami zachodzącymi pomiędzy czynnikami transkrypcyjnymi a cząsteczką DNA [1,2].

W niniejszym artykule skupiono się na obliczeniowych rozwiązaniach stosowanych podczas tworzenia modeli miejsc wiążących czynniki transkrypcyjne oraz pokrótce przedstawiono rezultaty badań nad własną metodą estymacji wag w macierzach PWM opierającej się na wykorzystaniu potencjału statystycznego.

## Prezentacja modeli miejsc wiążących czynniki transkrypcyjne

Znalezienie wspólnego motywu miejsc wiążących określonego czynnika stanowi nie lada wyzwanie. Miejsca wiążące mogą być prezentowane na wiele różnych sposobów. Metod przedstawiania informacji na temat prawdopodobnej sekwencji miejsca wiążącego jest wiele, różni je przede wszystkim stopień zaawansowania. Do najpopularniejszych sposobów wizualizacji struktur miejsc wiążących należą, tzw. sekwencje konsensusowe, macierze częstości pozycji - PFM (*ang. Position Frequency Matrices*) oraz macierze wag pozycji - PWM (*ang. Position Weight Matrices*) [3].

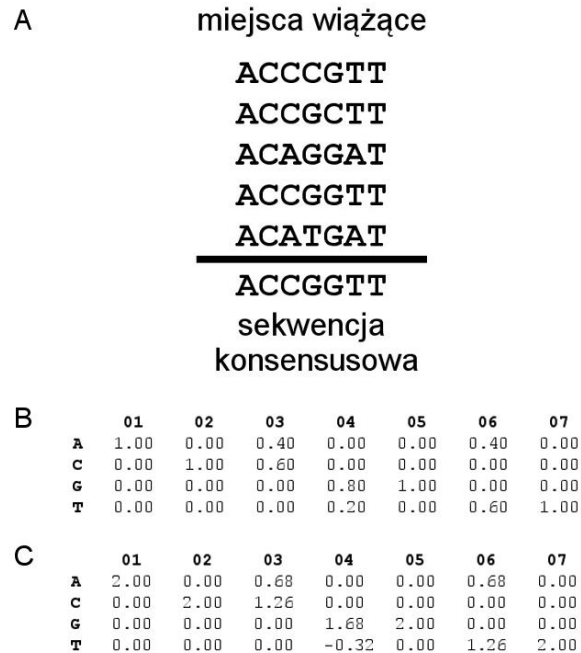
Sekwencje konsensusowe (*ang. consensus sequences*) stanowią jedną z najstarszych i jednocześnie względnie prostych sposobów prezentacji sekwencji miejsc wiążących. Sekwencje konsensusowe konstruowane są na podstawie zestawu funkcjonalnych miejsc wiążących zdolnych do połączenia się z określonym czynnikiem transkrypcyjnym. Litery (nukleotydy lub aminokwasy) występujące w ostatecznej sekwencji są zdeterminowane częstością wystąpień na określonej pozycji (Rysunek 1A). Główną wadą tego typu modeli jest mała zawartość informacji jaką przechowują, tzn. prezentują jedynie jeden najbardziej prawdopodobny wariant sekwencji miejsca wiążącego, a jak wiadomo struktury miejsc wiążących zdolnych do połączenia się z danym czynnikiem mogą różnić się diametralnie pomiędzy sobą. Zjawisko to jest uzasadnione z biologicznego punktu widzenia i jest wynikiem zmian ewolucyjnych jakie zachodzą w cząsteczce DNA [3-5]. Na przestrzeni lat powstało wiele różnorodnych algorytmów umożliwiających tworzenie sekwencji konsensusowych [6-9]. Sekwencje konsensusowe sprawdzają się nie tylko w przypadku tworzenia modeli miejsc wiążących, przykładowo mogą być wykorzystywane do określenia sekwencji rozpoczęcia procesu translacji mRNA [10].

Odmiernym sposobem prezentacji modeli miejsc wiążących są macierze. Najprostszym przedstawicielem tej grupy jest macierz PFM. Macierz PFM to macierz dwuwymiarowa zawierająca częstości wystąpień czterech nukleotydów (A, C, T oraz G) na poszczególnych pozycjach w zestawie sekwencji miejsc wiążących danego czynnika transkrypcyjnego (Rysunek 1B). Drugim popularnym typem macierzy jest macierz PWM, która przechowuje wartości w postaci, tzw. wag. Wartości wag determinują szanse wystąpienia określonego motywu miejsca wiążącego [11]. W przeciwieństwo do częstości wystąpień w macierzy PFM, wartości zawarte w PWM mogą być wyliczone na wiele różnych sposobów. W najprostszym przypadku wagi tworzone są na podstawie wartości częstości występujących w macierzy PFM. Przykładowo w algorytmie zaproponowanym przez Stormo i Hertzell'a [12] wagi PWM szacowane są na podstawie następującego równania:

$$w_{i,j} = \log_2 \frac{c_{i,j}}{p_i} \quad (1)$$

gdzie  $c_{i,j}$  to częstość wystąpienia nukleotydu  $i$  (A, C, G lub T) na pozycji  $j$ , a  $p_i$  to prawdopodobieństwo *a priori* wystąpienia nukleotydu  $i$ . W przedstawionym przykładzie wartość  $p_i = 0,25$  dla wszystkich nukleotydów (Rysunek 1C). W wyniku wykorzystania logarytmu o podstawie 2 otrzymuje się wartości wag w bitach [13].





**Rysunek 1:** Przykład konstrukcji prostego modelu miejsca wiążącego czynniki transkrypcyjne. (A) Tworzenie sekwencji konsensusowej na podstawie zestawu funkcjonalnych miejsc wiążących. (B) Przykładowa macierz PFM oraz macierz PWM (C) obliczona na jej podstawie (Równanie 1).

### Informacje zawarte w modelach miejsc wiążących

Ze względu na swoją budowę analiza PWM może stanowić wyzwanie, zwłaszcza w przypadku, gdy porównuje się kilka macierzy. Miedzy innymi z tego powodu stworzono narzędzia umożliwiające ocenę jakości informacji przedstawionych za pomocą macierzy wag, przykładowo parametr IC oraz loga.

Ilość informacji macierzy PWM oraz PFM można oszacować na podstawie parametru zwanego zawartością informacji – IC (*ang. Information Content*). Parametr IC można wykorzystać zarówno dla pojedynczych pozycji w miejscu wiążącym (w taki przypadku maksymalna wartość IC wynosi 2 bity), jak i całej sekwencji. Wzór na zawartość informacji pojedynczej pozycji wygląda następująco:

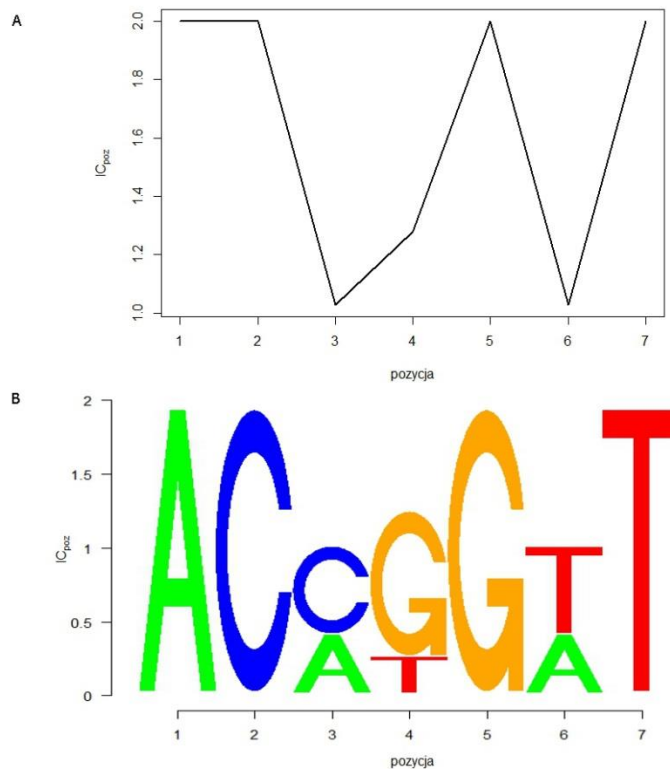
$$IC_{\text{poz}} = \sum_{i \in \{A,C,G,T\}} c_{i,j} \log_2 \frac{c_{i,j}}{p_i} \quad (2)$$

Zawartość informacji całego miejsca wiążącego to suma  $IC_{\text{poz}}$ :

$$IC = \sum_{j=1}^D IC_{\text{poz}}(i) \quad (3)$$

gdzie  $D$  to długość miejsca wiążącego. Na Rysunku 2A przedstawiono przykładowy wykres wartości  $IC_{\text{poz}}$  bazujący na skonstruowanej wcześniej macierzy PFM (Rysunek 1B) [12,14].

Pomocnym narzędziem służącym do prezentacji motywu miejsca wiążącego jest tzw. logo, które w przystępny sposób przedstawia szansę wystąpienia nukleotydów na opisywanej pozycji miejsca wiążącego. Istotny jest fakt, że loga nie dyskryminują nukleotydów, których szansa na wystawienia w sekwencji jest niska. Loga tworzone są w oparciu o wartości parametru  $IC_{\text{poz}}$ , które określają wysokość liter na poszczególnych pozycjach. Rezultatem zastosowania IC jest to, że wysokość liter motywu jest wyrażona w bitach [14].



**Rysunek 2** (A) Wykres wartości  $IC_{poz}$ , który powstał na podstawie macierzy PFM przedstawionej na Rysunku 1B. (B) Logo stworzone przy użyciu pakietu języka *R* na podstawie tych samych danych wejściowych.

### Tworzenie modeli miejsc wiążących czynniki transkrypcyjne

Istnieje wiele metod tworzenia modeli miejsc wiążących, metody te w większości opierają się na szacowaniu wag macierzy PWM. Wyróżnić można algorytmy oparte na sieciach neuronowych, ukrytych łańcuchach markowa czy potencjale statycznym [15-17]. Zestawy sekwencji funkcjonalnych miejsc wiążących najczęściej pochodzą z eksperymentów biologicznych (ChIP-Seq, ChIP-Chip, technika „odcisku stopy”) [18,19]. Struktury miejsc wiążących, stworzone na podstawie eksperymentów lub technik bioinformatycznych, przechowywane są w bazach danych. Informacje na temat miejsc wiążących występują w postaci sekwencji w formacie FASTA, koordynat pozycji miejsc wiążących w genomie oraz w postaci macierzy PWM lub PFM. Bazy danych miejsc wiążących można podzielić m.in ze względu na źródło informacji, które przechowują. Część baz danych zawiera jedynie wyselekcjonowane informacje uzyskane na podstawie eksperymentów (przykładowo baza Transfac), jednakże zdecydowana większość baz wykorzystuje dane pochodzące z obu źródeł (obliczeń i eksperymentów), do tego typu baz należą, np. Jaspar, baza SwissRegulon oraz ScerTF [20-23].

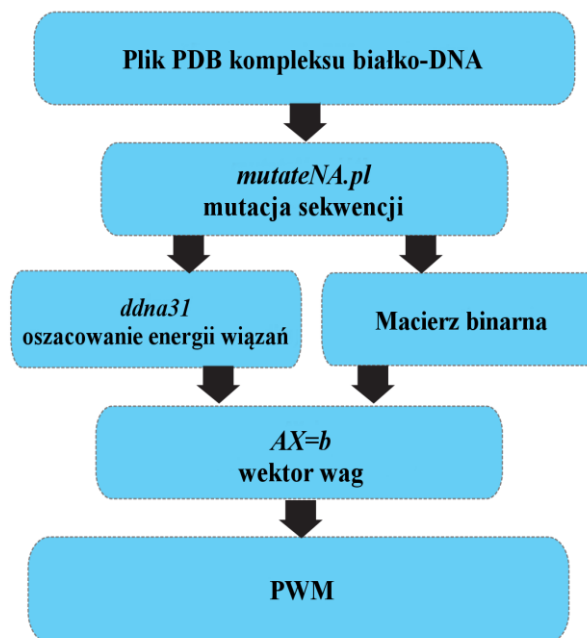
### Metoda tworzenia macierzy PWM oparta na potencjale statycznym

Bazując na rozwiązaniu przyjętym w artykule Alamanova i wsp. [17] stworzono metodę konstrukcji macierzy wag opartą na potencjale statycznym. W oryginalnej metodzie zastosowano potencjał statyczny stworzony przez Robertson’a i Varani’ego [24], natomiast w przedstawionym rozwiązaniu użyto zmodyfikowanego potencjału DFIRE [25]. Do zadań potencjału statycznego należy naśladowanie oddziaływań zachodzących pomiędzy atomami białka i DNA przy wykorzystaniu odpowiedniego stanu odniesienia. W przypadku potencjału DFIRE jest to równanie stanu gazu doskonałego. Jako dane wejściowe wykorzystano struktury krystalograficzne kompleksu białko-DNA pochodzące z bazy Protein Data Bank.

W pierwszym kroku, na podstawie sekwencji potencjalnego miejsca wiążącego, wyekstrahowanego z pliku pdb, stworzono  $4D+T$  zmutowanych sekwencji, gdzie  $D$  to długość sekwencji, natomiast  $T$  wynosi ok. 100. Mutacja, polegająca na zastąpieniu jednego nukleotydu w sekwencji, w każdej iteracji, została przeprowadzona za pomocą skryptu napisanego w języku *Pearl* należącego do pakietu MMTSB [26]. W kolejnym etapie tworzona jest binarna macierz o wymiarach  $4D$  na  $4D+T$ , gdzie ilość kolumn odpowiada długości sekwencji, natomiast ilość wierszy ich liczbie. Macierz przechowuje informacje na temat budowy sekwencji. Jednocześnie funkcja potencjału statystycznego – *DDNA31* szacuje energię wiązań występujących w każdej ze zmutowanych sekwencji. Posługując się następującym równaniem liniowym obliczono wagi macierzy PWM:

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{b} \quad (4)$$

gdzie  $\mathbf{A}$  to macierz binarna,  $\mathbf{b}$  to wektor oszacowanych energii wiązań, natomiast  $\mathbf{x}$  to szukany wektor wag. Równanie zostało rozwiązane przy użyciu metody najmniejszych kwadratów w programie *Matlab*. Rysunek 3 przedstawia schemat opisanej metody.



**Rysunek 3:** Schemat metody tworzenia macierzy PWM

Wagi zostały przeliczone na prawdopodobieństwa za pomocą równania Boltzmanna:

$$p_{\alpha}^i = \frac{\exp(-\beta\Delta G_{\alpha}^i)}{\sum_{\gamma=1}^4 \exp(-\beta\Delta G_{\alpha}^i)} \quad (5)$$

gdzie  $\Delta G_{\alpha}^i$  to waga pozycji obliczona w poprzednim etapie, gdzie  $i$  odpowiada określonej pozycji w sekwencji, a  $\alpha$  określonemu nukleotydowi;  $\gamma$  to jeden z czterech nukleotydów (A, C, T, G). W oryginalnej metodzie  $\beta$  wynosiło  $\frac{1}{RT}$ , gdzie  $R$  to uniwersalna stała gazowa ( $8,14 \frac{J}{mol \cdot K}$ ), natomiast  $T$  to temperatura absolutna wynosząca 300 Kelwinów. Macierze poddano testom mającym sprawdzić skuteczność z jaką wykrywają miejsca wiążące potwierdzone eksperymentalnie. Pozytywny zestaw testowy składał się z sekwencji, których oddziaływanie z badanym czynnikiem zostało udokumentowane. Sekwencje testowe zostały pobrane z bazy Transfac. Ponadto przygotowano cztery negatywne zestawy testowe, z których każdy składał się z sekwencji miejsc wiążących czynniki transkrypcyjne, które nie oddziałują z analizowanym czynnikiem transkrypcyjnym.

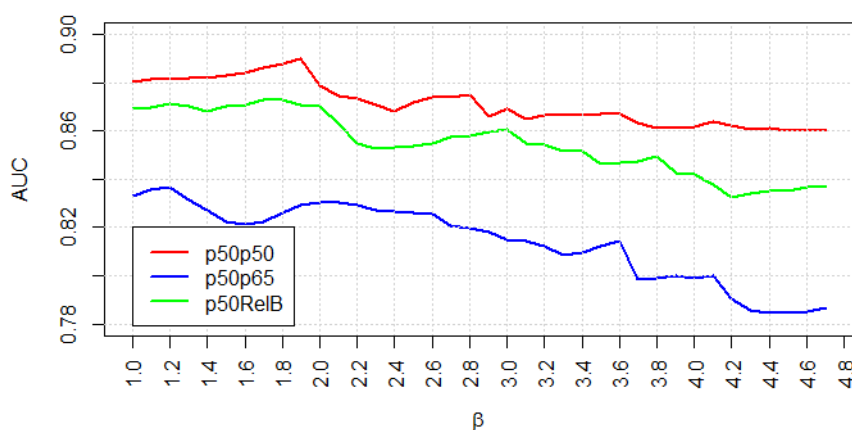
Wykrywanie miejsc wiążących wykonano przy użyciu programu *NucleoSeq 2.0* [27]. Zauważono, że wraz ze zmianą wartości  $\beta$  wynikowa macierz PWM przyjmuje odmienne właściwości, tzn. wykrywa różną liczbę miejsc wiążących należących do zestawu pozytywnego. Z tego powodu zdecydowano się na stworzenie metody poprawy jakości macierzy PWM bazującej na krzywych ROC (*ang. Receiver Operator Characteristic*) [28]. Pod pojęciem jakości macierzy rozumie się jej zdolność do wykrywania miejsc wiążących potwierdzonych eksperymentalnie, czyli należących do zbioru pozytywnego. Kluczowym założeniem tej metody jest obserwacja zmian wartości powierzchni pod krzywymi ROC - AUC (*ang. Area Under the Curve*) jakie zachodzą podczas zastosowania różnych wartości parametru  $\beta$  i znalezienie jej najwyższej wartości. Analizie poddano macierze wygenerowane dla wartości  $\beta$  z przedziału od 1 do 4,7 z krokiem 0,1. Zmienną progową niezbędną podczas konstrukcji krzywej ROC był parametr opisujący minimalną wartość punktacji macierzy PWM (*ang. min. PWM score*), zmienna określa poziom podobieństwa motywu, wynikającego z macierzy, do analizowanego miejsca wiążącego [29]. W tym przypadku wartość min. PWM score zmieniano w przedziale od 1 do 100. Ze zestawu analizowanych macierzy wybrano te, których wartość AUC była najwyższa.

Dodatkowo porównano właściwości macierzy wag uzyskanych naszą metodą, algorytmem Alamanova i wsp., oraz macierze uzyskane drogą eksperymentalną, które znaleziono w bazie Transfac.

## Wyniki

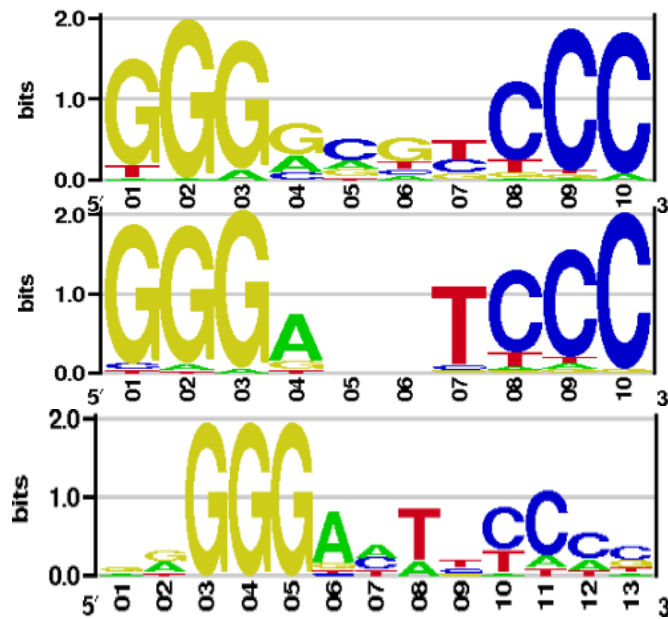
Opisaną powyżej metodę przetestowano dla trzech przedstawicieli rodziny białek NF- $\kappa$ B, tj. p50p50, p50p65 oraz p50Relb. Pozytywny zestaw testowy składał się z 41 sekwencji miejsc wiążących czynniki transkrypcyjne z rodziny NF- $\kappa$ B, w których znajdowało się 58 miejsc wiążących. Negatywne zestawy testowe składały się z 41 sekwencji miejsc wiążących czynniki transkrypcyjne, których oddziaływanie z NF- $\kappa$ B nie zostało potwierdzone. Ponadto pobrano z bazy Transfac macierze o identyfikatorach V\$P50P50\_Q3 i V\$P50RELAP65\_Q5\_01.

Dla analizowanych zestawów macierzy wag stworzono krzywe ROC i na ich podstawie obliczono wartości AUC (Rysunek 4). Dla czynnika p50p50 najwyższą wartość AUC (0,89) otrzymano dla wartości  $\beta = 1,9$ , w przypadku p50p65 AUC wyniosło 0,84 dla  $\beta$  równego 1,2, dla ostatniego z analizowanych czynników p50RelB AUC = 0,87 dla  $\beta$  o wartości 1,9. Macierze skonstruowane dla powyższych wyników posłużyły w dalszej analizie.

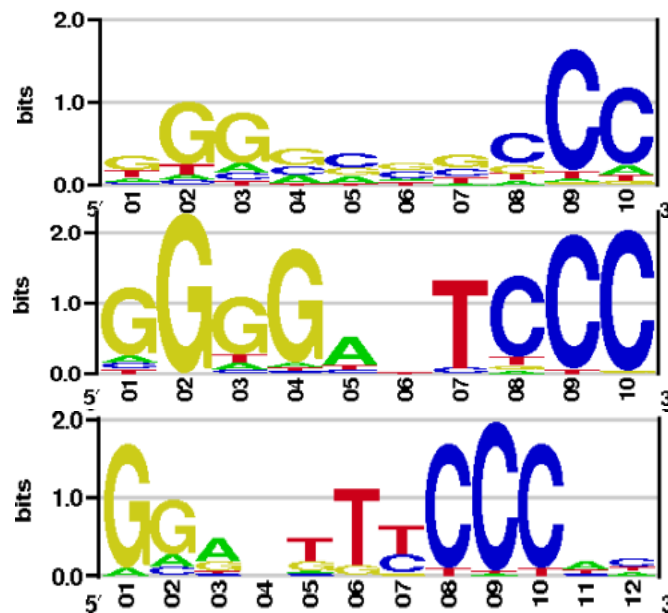


**Rysunek 4:** Przebiegi zależności wartości powierzchni pod krzywą (AUC) od zmiany wartości parametru  $\beta$  wykorzystanego podczas konstrukcji macierzy wag

Porównano loga otrzymane przy użyciu aplikacji *enoLOGOS* [30] dla wszystkich analizowanych macierzy PWM (Rysunki 5-7). Zauważalne jest znaczące podobieństwo pomiędzy motywami miejsc wiążących, co świadczy o dobrej korelacji. W przypadku czynnika p50RelB brakuje odpowiadającej macierzy wag w bazie Transfac, z tego powodu ograniczono analizę do dwóch pozostałych czynników transkrypcyjnych.



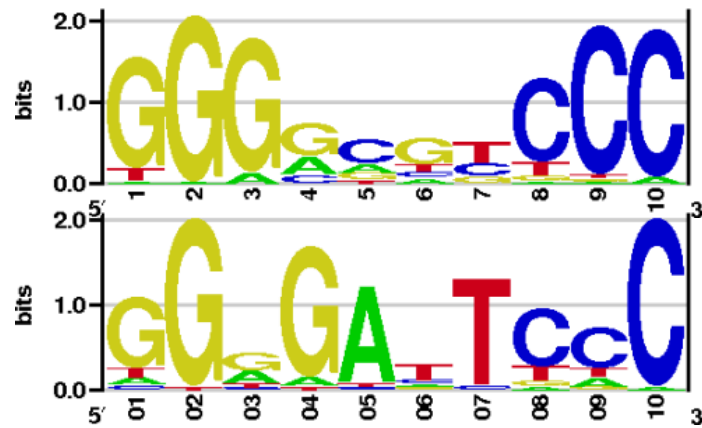
**Rysunek 5:** Loga uzyskane dla czynnika p50p50: nasza metoda (górne), metoda Alamanova i wsp. (środkowe) oraz macierz Transfac (dolne)



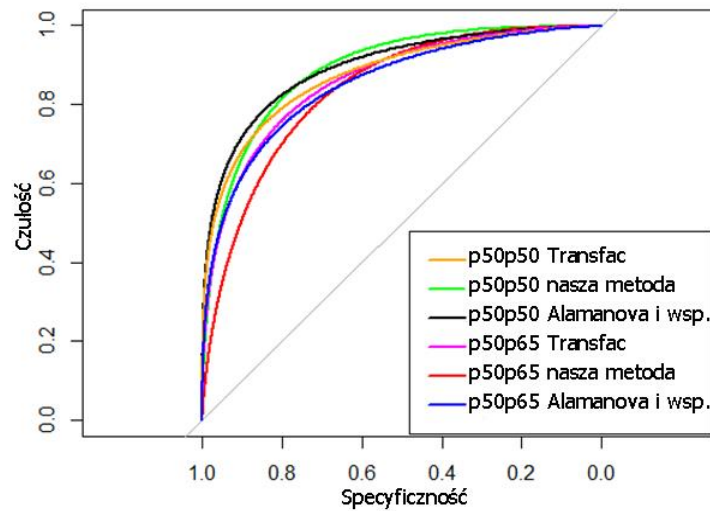
**Rysunek 6:** Loga uzyskane dla czynnika p50p65: nasza metoda (górne), metoda Alamanova i wsp. (środkowe) oraz macierz Transfac (dolne)

Dodatkowo dokonano zestawienia krzywych ROC obliczonych dla rozpatrywanych czynników transkrypcyjnych (Rysunek 8). Najwyższą wartość AUC wykazuje macierz PWM obliczona z pomocą naszej metody (Rysunek 9). Jednakże należy zauważyć, że otrzymane wartości powierzchni pod krzywą są na porównywalnym, wysokim poziomie.

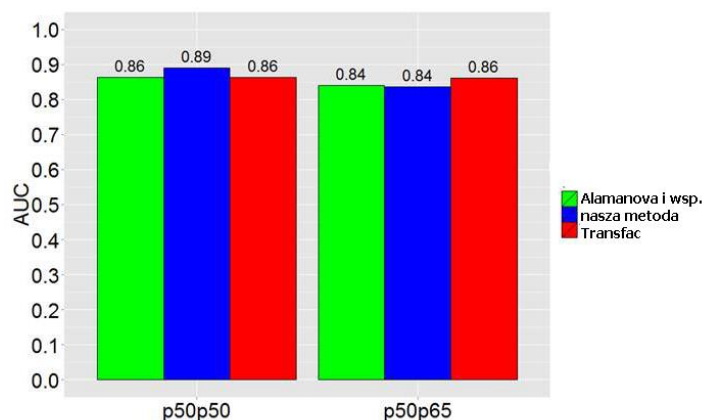




Rysunek 7: Loga uzyskane dla czynnika p50RelB: nasza metoda (górne) oraz metoda Alamanova i wsp. (dolne)



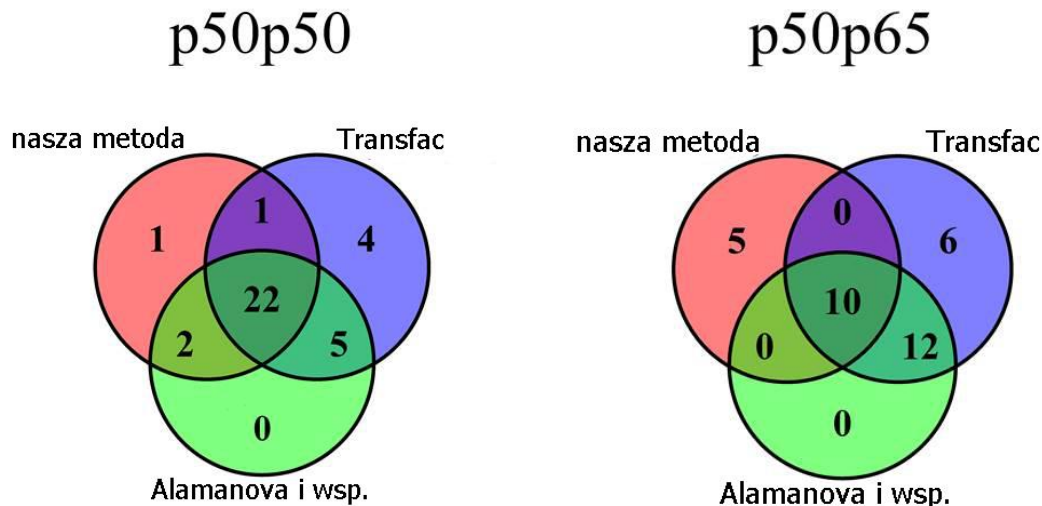
Rysunek 8: Krzywe ROC uzyskane dla wszystkich macierzy PWM



Rysunek 9: Zestawienie wartości AUC analizowanych modeli miejsc wiążących

Sprawdzono skuteczność wykrywania miejsc wiążących, należących do zestawu pozytywnego, przez macierze PWM (Rysunek 10). Do przeszukania sekwencji użyto programu *NucleoSeq*, w którym parametr min. PWM score wyniósł 80 (wartość domyślna). Dla czynnika p50p50 wszystkie macierze wykryły 22 miejsca wiążące. Macierz Transfac wykryła 32 miejsca, Alamanova i wsp. 29 miejsc, natomiast nasza macierz 26 miejsc na 58

analizowanych struktur. W przypadku czynnika p50p65 macierze wspólnie wykryły 10 miejsc wiążących. Odnosząc się do wszystkich PWM p50p65: macierz Transfac wykryła 28 miejsc, Alamanova i wsp. 22, nasza macierz 15 miejsc wiążących. Co ważne, macierze uzyskane naszą metoda, zarówno dla czynnika p50p50, jak i p50p65, mają zdolność do wykrywania miejsc wiążących pominiętych przez pozostałe PWM. Należy pamiętać, że zbiór danych zawierał miejsca wiążące wszystkich przedstawicieli rodziny NF-κB, dlatego wykrycie połowy z analizowanych miejsc wiążących jest zadawalającym wynikiem.



**Rysunek 10:** Porównanie liczby miejsc wiążących, które wykryły analizowane macierze PWM

### Wnioski

Uzyskane nową metodą obliczeniową macierze wykazuje porównywalne właściwości do macierzy Transfac oraz macierzy Alamanova i wsp. Wskazuje to na prawidłowość przyjętych założeń. Prezentowane rozwiązanie może skutecznie wspomagać proces wykrywania nowych miejsc wiążących bazując na zweryfikowanych wynikach eksperymentów. Połączenie wyników eksperymentów laboratoryjnych z narzędziami bioinformatycznymi pozwala na oszczędność czasu i pieniędzy. Macierze PWM stanowią niezwykle użyteczne narzędzie obliczeniowe, które pozwala na zrozumienie mechanizmów zachodzących podczas transkrypcji, a w rezultacie również ekspresji genów.

### Referencje

- [1] Valouev A., Johnson D., Sundquist A., Medina C., i inni, Genome-Wide Analysis of Transcription Factor Binding Sites Based on CHIP-Seq Data, *Nature Methods*, 2008; 5: 829 – 834
- [2] Bulyk M., Computational prediction of transcription-factor binding site locations, *Genome Biology*, 2004; 5(1): 201
- [3] Stormo, G. D., DNA binding sites: representation and discovery, *Bioinformatics*, 2000; 16(1): 16-23
- [4] Hertz, G. Z., Stormo, G. D., Identifying DNA and protein patterns with statistically significant alignments of multiple sequences, *Bioinformatics*, 1999; 15(7), 563-577
- [5] Day, W. H., McMorris, F. R., Critical comparison of consensus methods for molecular sequences, *Nucleic acids research*, 1992; 20(5), 1093-1099
- [6] Sadler, J. R., Waterman, M. S., Smith, T. F., Regulatory pattern identification in nucleic acid sequences, *Nucleic acids research*, 1983; 11(7), 2221-2232
- [7] Waterman, M. S., Arratia, R., Galas, D. J., Pattern recognition in several sequences: consensus and alignment, *Bulletin of mathematical biology*, 1984; 46(4), 515-527

- [8] Waterman, M. S., Multiple sequence alignment by consensus, *Nucleic acids research*, 1986; 14(22), 9095-9102
- [9] Stormo, G. D., Schneider, T. D., Gold, L. M., Characterization of translational initiation sites in *E. coli*, *Nucleic Acids Research*, 1982; 10(9), 2971-2996
- [10] Cavener, D. R., Comparison of the consensus sequence flanking translational start sites in *Drosophila* and vertebrates, *Nucleic acids research*, 1987; 15(4), 1353-1361
- [11] Staden, R., Computer methods to locate signals in nucleic acid sequences, *Nucleic acids research*, 1984; 12(1Part2), 505-519
- [12] Stormo, G. D., Hartzell, G. W., Identifying protein-binding sites from unaligned DNA fragments, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1989; 86(4), 1183-1187
- [13] Schneider, T. D., Stephens, R. M., Sequence logos: a new way to display consensus sequences, *Nucleic acids research*, 1990; 18(20), 6097-6100
- [14] Schneider, T. D., Stormo, G. D., Gold, L., Ehrenfeucht, A., Information content of binding sites on nucleotide sequences, *Journal of molecular biology*, 1986; 188(3), 415-431
- [15] Stormo, G. D., Schneider, T. D., Gold, L., Ehrenfeucht, A., Use of the 'Perceptron' algorithm to distinguish translational initiation sites in *E. coli*, *Nucleic Acids Research*, 1982; 10(9), 2997-3011
- [16] Wong, K. C., Chan, T. M., Peng, C., Li, Y., Zhang, Z., DNA motif elucidation using belief propagation. *Nucleic acids research*, 2013; 41(16), e153-e153
- [17] Alamanova, D., Stegmaier, P., Kel, A., Creating PWMs of transcription factors using 3D structure-based computation of protein-DNA free binding energies, *BMC bioinformatics*, 2010; 11(1), 225
- [18] Węgleński, P. (Ed.), *Genetyka molekularna*, 1998; Wyd. Naukowe PWN
- [19] Sitnicka, D., Figurska, K., Orzechowski, S., *Analiza funkcjonalna genów*, *Postępy biologii komórki*, 2009; 4(36): 503-516
- [20] Matys, Ve, i inni, TRANSFAC®: transcriptional regulation, from patterns to profiles, *Nucleic acids research*, 2003; 31(1): 374-378
- [21] Sandelin, Albin, i inni, JASPAR: an open-access database for eukaryotic transcription factor binding profiles, *Nucleic acids research*, 2004; 32(1): D91-D94
- [22] Pachkov, Mikhail, i inni, SwissRegulon: a database of genome-wide annotations of regulatory sites, *Nucleic acids research*, 2007; 35(1): D127-D131
- [23] Spivak, A. T., Stormo, G. D., ScerTF: a comprehensive database of benchmarked position weight matrices for *Saccharomyces* species, *Nucleic acids research*, 2012; 40(D1), D162-D168
- [24] Robertson, T. and Varani, G., An all-atom, distance-dependent scoring function for the prediction of protein-DNA interactions from structure. *Proteins* (2007); 66(2) 359-374
- [25] Zhao H., Yang Y., Zhou Y. Structure-based prediction of DNA-binding proteins by structural alignment and a volume-fraction corrected DFIRE-based energy function, *Bioinformatics*, 2010, 26(15), 1857-1863.
- [26] Feig M, Karanicolas J, Brooks CL. MMTSB Tool Set: enhanced sampling and multiscale modeling methods for applications in structural biology. *J Mol Graph Model*. 2004 22:337-395
- [27] Jaksik, R., Rzeszowska-Wolny, J. The distribution of GC nucleotides and regulatory sequence motifs in genes and their adjacent sequences (2012) *Gene*, 492 (2), 375-381
- [28] Fawcett, T., An Introduction to ROC Analysis, *Pattern Recognition Letters*, 2006; 27 (8): 861–874.
- [29] Sandelin A, Wasserman WW, Lenhard B. ConSite: web-based prediction of regulatory elements using cross-species comparison. *Nucleic Acids Research*, 2004;32(Web Server issue):W249-W252
- [30] Workman, C. T., Yin, Y., Corcoran, D. L., Ideker, T., Stormo, G. D., Benos, P. V., enoLOGOS: a versatile web tool for energy normalized sequence logos. *Nucleic acids research*, 2005; 33(suppl 2), W389-W392



## LOKOMOTYWY HYBRYDOWE - NOWOCZESNE ROZWIĄZANIA

Autor/Autorzy: mgr inż. Wojciech Staniek  
Opiekun naukowy: dr hab. inż. Barbara Kulesz

Instytut Elektrotechniki i Informatyki. Zakład Maszyn Elektrycznych i Inżynierii Elektrycznej w Transporcie.  
Wydział Elektryczny  
Politechnika Śląska  
e-mail: Wojciech.Staniek@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** manewrowa lokomotywa hybrydowa, napęd hybrydowy, ochrona środowiska w zastosowaniu napędu hybrydowego, ekonomiczna ocena hybrydowych napędów.

### **Streszczenie:**

Artykuł zawiera informacje nt. rozwiązań technicznych, tendencji w rozwoju hybrydowych układów napędowych zastosowanych w lokomotywach manewrowych. Przedstawiono przegląd manewrowych lokomotyw z napędem hybrydowym wraz z krótką charakterystyką zastosowanych rozwiązań. Przedstawiono ekonomiczną ocenę rozwiązań oraz aspekty ochrony środowiska przy zastosowaniu rozwiązań z napędami hybrydowymi w stosunku do konwencjonalnych napędów spalinowych użytych w manewrowych lokomotywach spalinowych.

### **HYBRID LOCOMOTIVES – MODERN SOLUTIONS**

**keywords:** shunting hybrid loco, hybrid propulsion, Natural environment safety in use hybrid propulsion, economic note hybrid propulsion.

## 1. Wstęp.

Manewrowymi lokomotywami hybrydowymi nazywamy lokomotywy, które są zasilane conajmniej z dwóch różnych źródeł zasilania do przetaczania, formowania i przygotowania składu pociągu.

Za prosty układ napędu hybrydowego uważa się taki układ gdzie źródło stanowią conajmniej dwa takie same moduły, które mogą pracować razem lub oddzielnie. Rozwiązaniem bardziej złożonym są dwa dwa różne urządzenia służące jako źródła zasilania. W każdym takim układzie hybrydowym pracuje urządzenie odwracalne. Daje to możliwość zarówno gromadzenia energii, jak również jej wykorzystywania. Układem takim zazwyczaj jest maszyna elektryczna (prądnica) współpracująca z akumulatorem elektrochemicznym, sprężarka hydrauliczna współpracująca z akumulatorem hydraulicznym, mechaniczne koło zamachowe współpracujące z własnym niezależnym układem napędowo-odbiorczym[3].

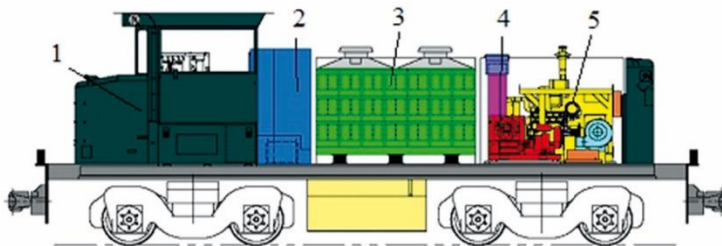
Początkowe koncepcje hybrydowych lokomotyw manewrowych miały na celu modernizację już istniejących spalinowych lokomotyw manewrowych, używanych do obsługi bocznic przy przetaczaniu i formowaniu składów towarowych i osobowych.

Obecne rozwiązania opierają się głównie na wykorzystywaniu do napędu silników trakcyjnych lokomotywy, energii elektrycznej zmagazynowanej w akumulatorach zasilanych z zespołu napędowego(silnik – prądnica) lub zastosowaniu dwóch silników o małej mocy oraz baterii akumulatorów. Spotykane są również rozwiązania polegające na wyposażeniu lokomotywy w trzy jednostki napędowe uruchamiane zależnie od obciążenia pojazdu. Zespół napędowy wytwarza energię elektryczną, która jest magazynowana w akumulatorach składających się z określonej liczby modułów baterii. W zależności od aktualnego zapotrzebowania mocy silniki trakcyjne mogą być zasilane przez falownik (IGBT) z baterii akumulatorów lub z prądnicy zespołu napędowego. Optymalnym wykorzystaniem zmagazynowanej energii steruje mikroprocesorowy system sterowania.

Konstrukcja hybrydowych układów napędowych uzależniona jest w głównej mierze od przeznaczenia eksploatacyjnego lokomotywy. Liczba modułów baterii akumulatorów oraz silników spalinowych dobierana jest do określonych warunków i miejsca pracy pojazdu. Te istotne parametry wpływają na żywotność zasobnika jak również ocenę pracy napędu hybrydowego. Zbyt mała pojemność może spowodować zbyt szybkie zużycie energii przechowywanej w zasobniku.

Poniżej przedstawiono kilka przykładów manewrowych lokomotyw hybrydowych stanowiących przykłady w rozwoju napędu hybrydowego na przełomie ostatnich 15 lat.

Na rysunku 1 przedstawiono lokomotywę manewrową serii GK10B, która na niewielkie zapotrzebowanie mocy i pracę na krótkich odcinkach nie musi posiadać agregatu prądotwórczego dużej mocy.

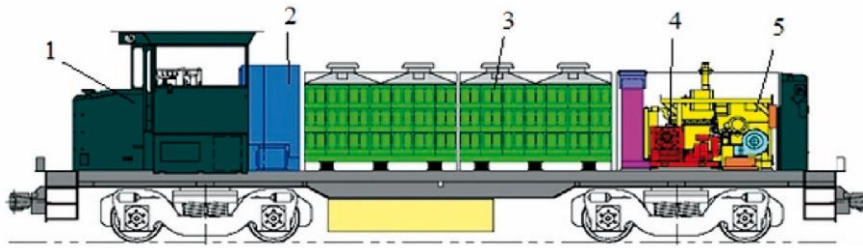


Rys. 1. Lokomotywa manewrowa serii GK10B Railpower Technologies Corp. gdzie: 1 – kabina maszynisty, 2 – szafa aparatury elektrycznej, 3 – zasobnik baterijny, 4 – kontener pneumatyczny, 5 – zespół prądotwórczy [4].

Silnik spalinowy zespołu prądotwórczego posiada moc 120 KM. Zasobnik baterii stanowią dwa moduły baterii typu VRLA o pojemności 600Ah i napięciu na wyjściu 700 VDC. W tym rozwiązaniu dominujący udział stanowi zasobnik baterii który jest źródłem podstawowym, agregat jest źródłem pomocniczym mającym za zadanie doładować zasobnik w momencie braku zasilania stacjonarnego.

Drugą lokomotywą manewrową oferowaną przez Railpower Technologies Corp. jest lokomotywa GG20B, którą przedstawia rysunek 2.





Rys. 2. Lokomotywa manewrowa serii GG20B Railpower Technologies Corp., gdzie: 1 – kabina maszynisty, 2 – szafa aparatury elektrycznej, 3 – zasobnik bateryjny, 4 – kontener pneumatyczny, 5 – zespół prądotwórczy [4].

Silnik spalinowy zespołu prądotwórczego posiada moc 268 KM. Zasobnik baterii stanowią cztery moduły baterii typu VRLA o pojemności 1200Ah i napięciu na wyjściu 700 VDC. Lokomotywa jest przeznaczona do cięższych prac manewrowych i obsługi bocznic kolejowych.

## 2. Wymagania stawiane napędowi hybrydowemu.

Napęd hybrydowy powinien charakteryzować się minimalnym zużyciem jednostkowym oleju napędowego i środków smarujących oraz minimalizacji szkodliwego działania na środowisko naturalne ich pozostałości. Aby to osiągnąć należy stosować nowe materiały i rozwiązania konstrukcyjne pozwalające ograniczenie zużycia oleju napędowego i środków smarnych oraz zrównoważyć koszt produkcji do kosztów eksploatacji pojazdu wyposażonego w napęd hybrydowy.

## 3. Aspekty ochrony środowiska w ujęciu lokomotyw hybrydowych.

Komisja Europejska realizuje zaostrenie norm emisji zanieczyszczeń przez pojazdy spalinowe w tym manewrowe lokomotywy spalinowe. Zgodnie z tym została wprowadzona Dyrektywa 2004/26/EC mówiąca o normach emisji zanieczyszczeń przez silniki spalinowe produkowane w latach 2007 i później. Opóźnienia w realizacji założeń były celowo wydłużone w czasie aby producenci silników mogli przygotować odpowiednie rozwiązania konstrukcyjne. Obecnie wymagane są normy Stage IIIB mówiące jakie zanieczyszczenie do atmosfery może emitować nowy silnik spalinowy o mocy powyżej 130kW. Wartości zostały podane w tabeli 1.

Tabela 1. Normy emisji zanieczyszczeń według Dyrektywy 2004/26/EC.

L.p.	Norma	Moc silnika ( $P_n$ )	$NO_x$ g/kWh	HC g/kWh	CO g/kWh	PM g/kWh	Data wprowadzenia
1	Stage IIIA	$P_n = 130 \div 560$ kW	4,0		3,5	0,2	2007
		$P_n > 560$ kW	6,0	0,5	3,5	0,2	2009
		$P_n > 2000$ kW	7,4	0,4	3,5	0,2	2009
2	Stage IIIB	$P_n > 130$ kW	4,0		3,5	0,025	2012

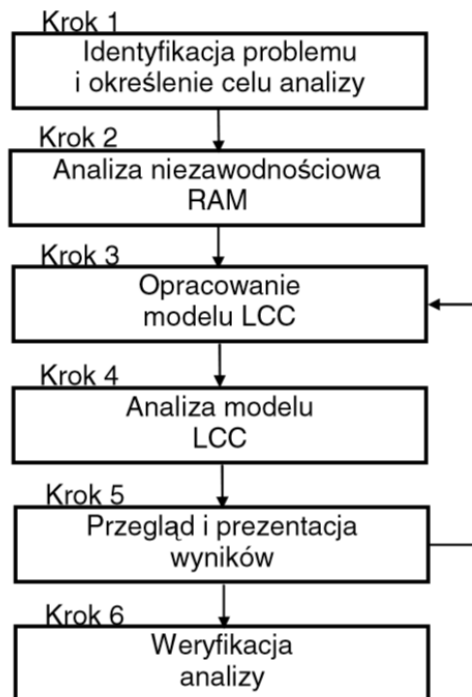
Stosując układy z napędem hybrydowym uzyskano znaczne zmniejszenie zużycia oleju napędowego (do 60%), ograniczenie emisji gazów cieplarnianych do atmosfery ( $CO_2$ , HC) o ok. 40%, zmniejszenie emisji CO i  $NO_x$  oraz cząstek stałych do atmosfery o 10% [1].

Tabela 2. Wartości emisji zanieczyszczeń porównanie lokomotywy spalinowej z napędem hydraulicznym z lokomotywą z napędem hybrydowym.

Wartości emisji spalin na cykl			
	Tradycyjna lokomotywa diesel-hydraul.	Lokomotywa hybrydowa	Dyrektywa 2004/26/EC
Cząsteczki (PM)	0,13	0,08/0,025	0,025
HC	0,13	0,06	0,40
CO	1,05	0,32	3,50
NO <sub>x</sub>	6,22	2,52	3,50
NO <sub>x</sub> + HC	6,35	2,58	4,00

#### 4. Aspekty ekonomiczne dla lokomotyw hybrydowych.

Naukowy charakter badań nad projektem modernizacji i budowy manewrowej lokomotywy o napędzie hybrydowym ilustruje poniższa ilustracja:



##### Identyfikacja problemu i określenie celu analizy.

Polega na identyfikacji problemu i określeniu celów, jakie ma ta analiza dostarczyć. Typowe cele to:

- ocena porównawcza różnych wariantów modernizacji pojazdu,
- ocena porównawcza różnych strategii użytkowania i utrzymania na LCC,
- identyfikacja kosztów dominujących w LCC, dla ukierunkowania prac rozwojowych i optymalizacji,
- wspomaganie długoterminowego planowania poprzez uzyskanie informacji o rozkładzie kosztów ponoszonych w cyklu trwałości pojazdu.

Na tym etapie zaleca się również identyfikację danych wejściowych niezbędnych do budowy modelu kosztu.

### **Analiza niezawodnościowa RAM**

W proponowanym układzie to przeprowadzenie analizy niezawodnościowej określanej w literaturze jako analiza RAM (reliability, availability, maintainability – ang. niezawodność, gotowość, obsługiwalność). W obszarze badań niezawodnościowych leży wyznaczenie liczbowych i funkcyjnych miar niezawodności, takich jak:

- oczekiwany czas naprawy,
- oczekiwany czas do uszkodzenia,
- gotowość techniczna,
- funkcja niezawodności, intensywności uszkodzeń,
- inne.

### **Opracowanie modelu LCC**

Model LCC, podobnie jak każdy inny model, jest uproszczoną prezentacją rzeczywistości. Wyodrębnia on cechy i aspekty pojazdu i przekształca je w liczby odnoszące się do kosztów. Model powinien być na tyle prosty, aby był łatwy do zrozumienia i pozwalał na przyszłe wykorzystanie, uaktualnienia i modyfikacje. Powinien być zaprojektowany w taki sposób, aby pozwalał na ocenę specyficznych elementów LCC niezależnie od innych. Jednym z najbardziej fundamentalnych zadań w modelowaniu LCC jest definicja struktury podziału kosztu, która polega na dekompozycji kategorii kosztów na najwyższym poziomie, które wynikają z formuły na LCC na koszty składowe.

### **Analiza modelu LCC.**

Analiza modelu obejmuje:

- obliczenie wszystkich elementów kosztu włączonych do modelu LCC,
- identyfikację kosztów dominujących, które mają największy wpływ na LCC.

### **Przegląd i prezentacja wyników.**

Przegląd, który ma na celu potwierdzenie prawidłowości i spójności wyników oraz wniosków, obejmuje:

- cel i zakres analizy: czy zostały one właściwie sformułowane i zinterpretowane;
- założenia poczynione w toku procesu analizy: upewnienie się, że są one rozsądne;
- model: upewnienie się, że jest on odpowiedni do celu analizy, że uwzględniono wszystkie elementy kosztu, czy wyniki (włączając w to wyniki analizy wrażliwości) zostały odpowiednio ocenione.

W przypadku gdy stwierdzono, że utworzony model zawiera jakiegokolwiek błędy, wówczas zachodzi konieczność poprawy i uzupełnienia wstępnej koncepcji. Prezentacja wyników powinna umożliwiać zrozumienie przeprowadzonej analizy. Powinna zawierać wyniki uzyskane z utworzonego modelu LCC, łącznie z kosztami dominującymi oraz wynikami analiz wrażliwości.

### **Weryfikacja analizy.**

Weryfikacja odbywa się na podstawie eksploatacji pojazdu w ustalonym przedziale czasu, podczas której gromadzone są dane dotyczące między innymi:

- pracochłonności i zużycia materiałów w naprawach i przeglądach planowych,
- niezawodności (uszkodzalności) pojazdu,
- pracochłonności i zużycia materiałów w naprawach pozaplanowych,
- zużycia energii, materiałów eksploatacyjnych itp.

Na podstawie zebranych danych eksploatacyjnych następuje ocena poprawności wykonania analizy LCC. Pozwala to na ocenę dokładności obliczeń i wyeliminowanie błędów w kolejnych analizach. Na kolejnych szwedzkich w przypadku dostawy nowego pojazdu szynowego taka weryfikacja odbywa się w okresie pierwszych 9÷18 miesięcy eksploatacji pojazdu. W sytuacji gdy rzeczywiste wartości parametrów i elementów

LCC znacznie różnią się od zadeklarowanych, wówczas wyciągane są wobec dostawcy pojazdu konsekwencje ściśle określone warunkami umowy [6].

W przyjętych i ogólnie dostępnych materiałach przyjmuje się że obniżenie kosztów eksploatacji i utrzymania lokomotywy z napędem hybrydowym w stosunku do klasycznej spalinowej lokomotywy manewrowej jest następujące:

- zmniejszenie o 20–70% kosztów zużycia paliwa,
- kilkakrotnie mniejsze koszty zużycia oleju silnikowego,
- zwiększenie o około 60% niezawodności, a tym samym zmniejszenie kosztów utrzymania nieplanowego (naprawy awaryjne),
- zmniejszenie kosztów obsługi planowych (przeглядów i napraw planowych),
- polepszenie komfortu jazdy, poprzez wprowadzenie nowoczesnych rozwiązań w układzie sterowania i napędu.

Obniżenie kosztów zakupu silników, części zamiennych oraz ich unifikacja. Rozwiązanie takie pozwala ograniczyć ilość części zamiennych, przez co upraszcza gospodarkę magazynową.

Bardzo duże oszczędności w zużyciu paliwa oraz znaczące ograniczenie emisji spalin w serii GG, tzw. pełnej hybrydy, wynikają z faktu, że czas pracy silnika spalinowego na biegu jałowym jest w tym rozwiązaniu ograniczony do minimum. Podczas postojów eksploatacyjnych silnik spalinowy jest wyłączony, a ponowny rozruch lokomotywy odbywa się z baterii akumulatorowych.

Kalkulacje, wykonane za pomocą prostych metod oceny finansowej, wykazały, że przedsięwzięcie polegające na modernizacji starej lokomotywy manewrowej, np. serii SM42, na lokomotywę hybrydową powinno być bardzo opłacalne. Opłacalność ta jest tym większa, im większe jest eksploatacyjne wykorzystanie pojazdu w ciągu roku [4].

##### **5. Analiza porównawcza lokomotywa spalinowa vs. lokomotywa hybrydowa.**

Do analizy wzięto klasyczną manewrową lokomotywę spalinową SM-42 6D oraz zmodernizowaną wersję SM-42 6Dk produkcji PESA Bydgoszcz. Do porównania rozwiązań kabinowych użyto przykładu lokomotywy SM-42 6Dg produkcji Newag Nowy Sącz.



Fot. 1 – Klasyczna lokomotywa SM-42 wersja 6D.



Parametry	Wartości dla lokomotywy 401Da
<b>Parametry podstawowe</b>	
Układ osi	Bo'Bo'
Całkowita masa w stanie służbowym	72 [Mg]
Nacisk osi	181 [kN]
Największa prędkość eksploatacyjna/ konstrukcyjna	90 [km/h]
Sterowanie	Elektropneumatyczny
Szerokość toru	1435 [mm]
Długość lokomotywy ze zderzakami	14239 [mm]
Największa szerokość lokomotywy	3140 [mm]
Wysokość lokomotywy od główki szyny	4306 [mm]
Rozstaw osi skrajnych	10100 [mm]
Rodzaj podwozia	Wózkowe
Ilość wózków	2
Ilość silników trakcyjnych	4
Ilość osi napędowych	4
Średnica obręczy kół tocznych nowych /zużytych	1100 [mm]/970
Przełożenie przekładni głównej	75:17=4,41:
Moc silnika trakcyjnego	173 [kW]
Rodzaj przekładni	Elektryczna prąd stały
System hamulca	Oerlikon
Eksploatacyjny zakres temperatur otoczenia	-30°C do +40°C
Sprzęg	Sprzęg śrubowy
Najmniejszy promień łuku toru:	80 [m]
Hamulec mechaniczny	Klockowy
Typ zestawu kołowego	Szprychowy, obręczowy



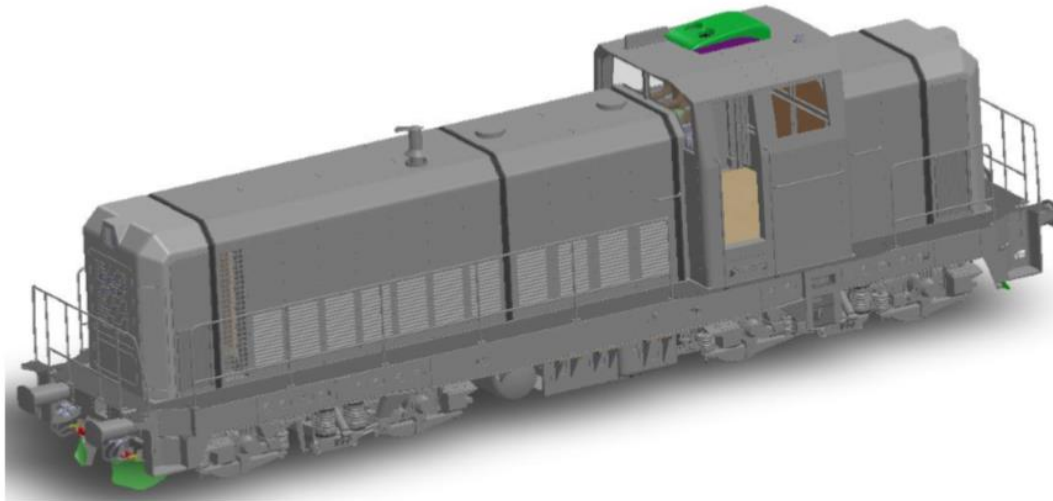
Fot. 2 – Lokomotywa zmodernizowana SM-42 wersja 6Dk.



Lokomotywa SM-42 6Dk została wyposażona w dwa małe agregaty prądotwórcze firmy CZLOKO o mocy 403 kW każdy, zamiast dotychczas stosowanego jednego dużego. Rozwiązanie to eliminuje problem związany z małym wykorzystaniem mocy silnika spalinowego w czasie postoju, a co za tym idzie z dużym zużyciem paliwa. W momencie zwiększenia zapotrzebowania na moc zostaje uruchomiony 2 moduł. Zastosowanie rozwiązania z 2 modułami oprócz oszczędności związanych ze zużyciem paliwa, pozwala wydłużyć cykle poziomów utrzymania. Naprzemienna praca agregatów prądotwórczych wydłuża czas eksploatacji agregatu a co za tym idzie całej lokomotywy. Również w przypadku awarii jednego z modułów możliwe jest dalsze eksploataowanie pojazdu z mniejszą mocą na przykład żeby zjechać z blokowanego toru, co w przypadku awarii lokomotywy z jednym agregatem prądotwórczym kończy się wezwaniem lokomotywy zastępczej która musi ściągnąć cały pociąg, łącznie ze zdefektowaną lokomotywą.

Zalety zmodernizowanej lokomotywy SM42 6Dk w stosunku do SM42 w wersji 6D:

- wyższa sprawność agregatu silnik – prądnica,
- niskie koszty zakupu silnika oraz jego dostępność,
- niskie koszty utrzymania,
- modułowa konstrukcja – ułatwia szybką wymianę oraz naprawę podzespołów,
- lepsze rozłożenie masy – zwiększenie siły pociągowej oraz lepsze wykorzystanie mocy silnika spalinowego,
- lepsza widoczność kabiny maszynisty poprzez obniżenie wysokości przedziałów maszynowych.



Fot. 3 – Lokomotywa modernizowana SM-42 wersja 6Dx.

Na podstawie przeprowadzonych przez firmę VIS Systems badań bocznicych stwierdzono, że podczas prac manewrowych silnik diesla przez większość czasu pracuje przy małych obciążeniach produkując stosunkowo niewielką ilość energii, co odpowiada daleko oddalonemu optymalnemu punktowi jego pracy. Poza tym często występują postoje lokomotywy, podczas których silnik pracuje pod jeszcze mniejszym obciążeniem, na biegu jałowym, zapewniając zasilanie pomocnicze służące do zapewnienia gotowości lokomotywy do pracy (ciśnienie powietrza w układzie hamulca, temperatura silnika itd.) oraz zapewnieniu komfortu załodze (ogrzewanie, wentylacja, klimatyzacja, światło). Należy jednak pamiętać, że choć tylko przez relatywnie niewielki okres, silnik pracuje pod dużym obciążeniem. Dlatego też nie można zamienić lokomotyw dużych lub średnich mocy na lokomotywy o małej mocy. Rozwiązaniem w takiej sytuacji jest zastosowanie lokomotywy z agregatem mniejszym, który będzie pracował przez większość czasu oraz zamontowanie dodatkowego źródła energia w postaci: zasobnika energii czy też drugiego agregatu, czy też obu jednocześnie które będą wspomagać agregat główny kiedy zajdzie taka potrzeba.

Lokomotywa SM-42 wersja 6Dx jest zaawansowanym projektem badawczo-naukowym firmy VIS Systems współfinansowanego z programu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Lokomotywa jest przewidziana w wykonaniu:

- Generator prądotwórczy o mocy 300 kW + bateryjny zasobnik energii 40 kWh
- Generator prądotwórczy o mocy 200 kW + generator prądotwórczy o mocy 200 kWh
- Generator prądotwórczy o mocy 200 kW + generator prądotwórczy o mocy 200 kWh + bateryjny zasobnik energii 40 kWh

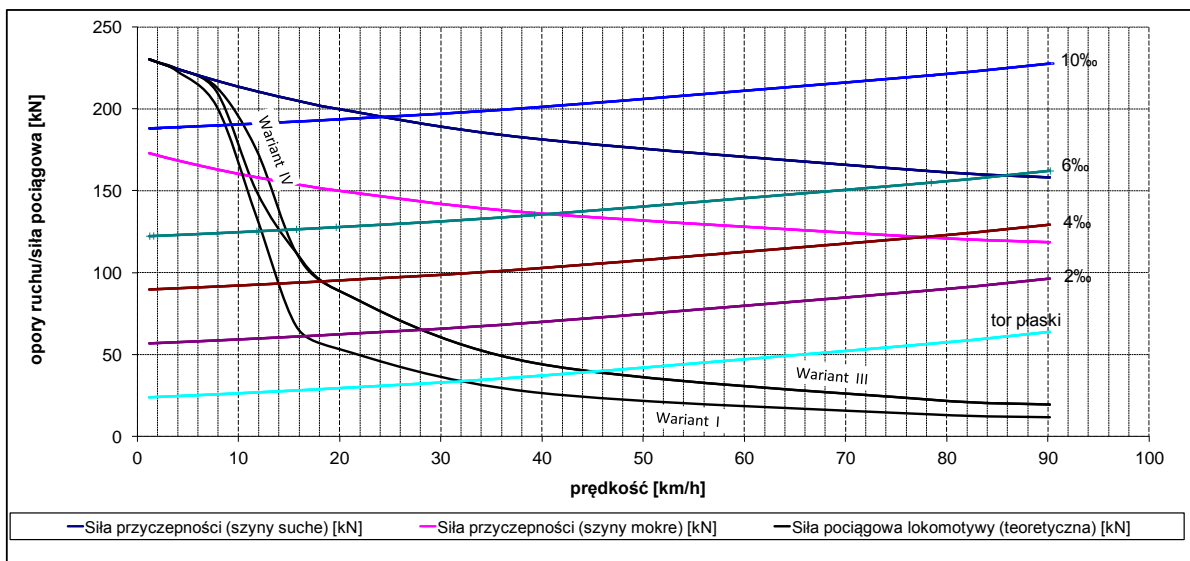
Układ napędowy zestawu kołowego, konstrukcja wózków, układ sprzężowania I-go i II-go stopnia, oparcie pudła na wózkach, układ przeniesienia sił pociągowych, maźnice osiowe oraz zestaw kołowy pozostają bez zmian. Niezmienione pozostaje również sama konstrukcja wózków.

W związku z nową ideą napędu lokomotyw wymianie na nowe ulega całe nadwozie: kabina i przedziały maszynowe oraz podzespoły w nim zabudowane.

Układ elektryczny, sterowanie i diagnostyka zostaną wymienione na nowe. Obwody elektryczne lokomotywy zostaną zaprojektowane w sposób nowoczesny, z wykorzystaniem mikroprocesorowego systemu sterowania oraz diagnostyki pokładowej umożliwiającej szybką i łatwą lokalizację uszkodzeń oraz informującą o przekroczeniach dopuszczalnych parametrów granicznych diagnozowanych urządzeń.

Dotychczasowy rozproszony układ pneumatyczny zostanie zastąpiony tablicą pneumatyczną. Zmianie ulegnie hamulec postojowy oraz sprzężarka główna. W miejsce hamulca postojowego ręcznego, zastosowany zostanie hamulec postojowy sprzężynowy. Zabudowany zostanie również nowy agregat sprzężarkowy wyposażony w jednostopniową sprzężarkę śrubową.

Lokomotywa zaofertuje maszyniście optymalne warunki pracy oraz wysoki komfort, który zapewniają takie urządzenia jak: ergonomiczny pulpit maszynisty, dwumodułowa klimatyzacja, nagrzewnica[5].



Wykres 1 . Charakterystyki trakcyjne lokomotywy SM42 – 6Dx[5].

<p style="text-align: center;"><b>WARIANT 1</b></p> <p><b>- Agregat prądotwórczy:</b>            Typ silnika spalinowego            Moc znamionowa silnika spalinowego            Ilość suwów            Ilość cylindrów            Znamionowa prędkość obrotowa            Moc znamionowa ciągła</p> <p><b>- Zasobnik energii:</b>            Pojemność zasobnika            Ilość ogniw</p>	Agregat 300 [kW] + zasobnik energii 40 [kWh] EPS Systems GMT 385 MTU typ 8V1600G10F 325[kW] 4 8 1500 [obr/min] 280 [kW] Chemiczny: ogniwa FNC140HR3 (Hoppecke) 40 [kWh] 320
<p style="text-align: center;"><b>WARIANT 2</b></p> <p><b>- Agregat prądotwórczy 1:</b>            Typ silnika spalinowego            Moc znamionowa silnika spalinowego            Ilość suwów            Ilość cylindrów            Znamionowa prędkość obrotowa            Moc znamionowa ciągła</p> <p><b>- Agregat prądotwórczy 2:</b>            Typ silnika spalinowego            Moc znamionowa silnika spalinowego            Ilość suwów            Ilość cylindrów            Znamionowa prędkość obrotowa            Chłodzenie            Typ prądnicy głównej            Moc znamionowa ciągła</p>	Agregat 300 [kW] + agregat 200 [kW] EPS Systems GMT 385 MTU typ 8V1600G10F 325[kW] 4 8 1500 [obr/min] 280 [kW] KIRCH typu MPU 200 DDME DEUTZ typu TCD 2013 L6 4V 238 [kW] 4 6 2200 [obr/min] Wodne Kirch typ PME 200 [kW]
<p style="text-align: center;"><b>WARIANT 3</b></p> <p><b>Agregat prądotwórczy 1:</b>            Typ silnika spalinowego            Moc znamionowa silnika spalinowego            Ilość suwów            Ilość cylindrów            Znamionowa prędkość obrotowa            Moc znamionowa ciągła</p> <p><b>- Agregat prądotwórczy 2:</b>            Typ silnika spalinowego            Moc znamionowa silnika spalinowego            Ilość suwów            Ilość cylindrów            Znamionowa prędkość obrotowa            Chłodzenie            Typ prądnicy głównej            Moc znamionowa ciągła</p> <p><b>- Zasobnik energii:</b>            Pojemność zasobnika            Ilość ogniw</p>	Agregat 300 [kW] + agregat 200 [kW] + zasobnik energii 40 [kWh] EPS Systems GMT 385 MTU typ 8V1600G10F 325[kW] 4 8 1500 [obr/min] 280 [kW] KIRCH typu MPU 200 DDME DEUTZ typu TCD 2013 L6 4V 238 [kW] 4 6 2200 [obr/min] Wodne Kirch typ PME 200 [kW] Chemiczny: ogniwa FNC140HR3 (Hoppecke) 40 [kWh] 320

## 6. Drogi rozwoju lokomotyw hybrydowych.

Głównymi firmami przodującymi w zakresie zdobytego doświadczenia w pracach nad lokomotywami hybrydowymi są firmy zagraniczne takie jak General Electric, RailPower Technologies Corp, Alstom, Bombard oraz duet Hitachi – Toshiba [2].

Kierunki badań kierują się w stronę:

- Optymalne sterowanie energią zasobników.
- Redukcja gabarytów zasobników.
- Właściwy dobór zasobników.
- Zamiana silników szeregowych na asynchroniczne.
- Zastosowanie inteligentnych systemów pomiarowych.

## 7. Podsumowanie i wnioski.

Lokomotywy hybrydowe pozwalają poprawić komfort pracy maszynisty oraz zespołu wykonującego czynności z poziomu utrzymania.

Pozwalają również:

- Obniżenie hałasu zewnętrznego i wewnętrznego,
- Obniżenie drgań w kabinie maszynisty.
- Lepsze wykorzystanie mocy silników spalinowych.
- Optymalizację pracy silników spalinowych.
- Poprawę komfortu i bezpieczeństwa jazdy.

Lokomotywy z systemami hybrydowymi testowane były w różnych warunkach atmosferycznych – zarówno w temperaturach powietrza powyżej 35°C, podczas badań w Kalifornii (USA), jak i w surowych warunkach zimowych w Kanadzie, w temperaturze poniżej –30°C, lokomotywy charakteryzowały się wysoką niezawodnością i gotowością techniczną. Pozytywne opinie przewoźników, jak: Amtrak, Union Pacific, Canadian Pacific Railway, eksploatujących lokomotywy hybrydowe w Ameryce Płn., pozwalają optymistycznie myśleć o rozwoju tych rozwiązań na kontynencie europejskim. Wykonane analizy wykazały, że optymalnym rozwiązaniem implementacji hybrydowych układów napędowych na rynku polskim, jest modernizacja popularnej lokomotywy serii SM42. Z uwagi na swoją konstrukcję, lokomotywa ta może zostać wyposażona w dwusilnikowy hybrydowy układ napędowy (seria RP20BH) lub CZLOKO, jak również w „pełny” hybrydowy układ napędowy (seria GG20B), w zależności oczywiście od przeznaczenia pojazdu. Istotny tutaj jest sposób sterowania napędem oraz wykorzystanie zasobnika.

## 8. Literatura:

- [1] Z. Marciniak, J. Mielniczuk „Polska koncepcja lokomotywy spalinowej z hybrydowym układem napędowym”. Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej z.98 Transport 2013.
- [2] Z. Marciniak, W. Jakuszko „Koncepcja polskiej lokomotywy spalinowej z hybrydowym układem napędowym” Pojazdy Szynowe nr 4 2012.
- [3] G. Jastrzębska „Odnawialne źródła energii i pojazdy proekologiczne” Warszawa 2007.
- [4] M. Michnej M. Szkoda „Współczesne rozwiązania hybrydowych układów napędowych spalinowych pojazdów trakcyjnych” TTS nr 10 2007.
- [5] A.Drewniany, G.Zasada, W.Staniek „Opis techniczny przebudowy lokomotywy SM42 na potrzeby zgłoszenia projektu do UTK” VIS Systems VLH-0015-01 2014.
- [6] M. Szkoda „Koszt cyklu trwałości jako kryterium efektywności modernizacji lokomotyw spalinowych” Prace Naukowe Politechniki Krakowskiej 02.2007.

## CIENKIE WARSTWY POLIMEROWE STOSOWANE W FOTOWOLTAICE

Autor/Autorzy: Magdalena Szindler<sup>a</sup>, Katarzyna Basa

Opiekun naukowy: dr hab. Jan Weszka, Prof. Pol. Śl.

<sup>a</sup> Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

Wydział Mechaniczny Technologiczny

Politechnika Śląska

e-mail: magdalena.szindler@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** materiały polimerowe, cienkie warstwy przewodzące prąd elektryczny, mikroskop sił atomowych, spektrometr UV-VIS, metoda spin-coating

### Streszczenie:

Celem pracy było przeprowadzenie analizy morfologii powierzchni oraz własności optycznych cienkich warstw polioxadiazoli. Metodą spin coating osadzono siedem różnych roztworów należących do grupy polioxadiazoli na podłożu szklanym z prędkością rozwirowania 1000, 2000 i 3000 obr/min. Polimery rozpuszczono w rozpuszczalniku NMP (1-metylo-2-pirolidon). Obserwowano zmiany topografii powierzchni oraz zmiany chropowatości w zależności od zastosowanej prędkości rozwirowania. Badania morfologii wykonano przy użyciu mikroskopu konfokalnego CLSM Zeiss Exciter 5 oraz mikroskopu sił atomowych AFM Park System. Analiza otrzymanych obrazów pozwoliła wykazać zależność jakości otrzymanych warstw od użytego polimeru. Zaobserwowano także, iż znaczący wpływ na morfologię powierzchni i chropowatość mają parametry metody spin coating. Prędkość rozwirowania silnie wpływa na topografię otrzymanych warstw oraz ich chropowatość. Własności optyczne warstw badano przy użyciu spektrofotometru UV/VIS Jasco. Własności optyczne także zależą od prędkości rozwirowania. Pierwszym etapem badań było otrzymanie cienkich warstw polimerowych. W tym celu rozpuszczono polimery w NMP (1-metylo-2-pirolidon). Do każdego odważonego 0,04 g polimeru dodano 1 ml NMP. Reakcję rozpuszczania prowadzono w temperaturze 200÷210 °C w czasie równym 10 h. Otrzymano w ten sposób 7 substancji. Tak przygotowane roztwory nałożono na podłoża szklane metodą spin-coating. Rozwirowanie prowadzono w temperaturze pokojowej z prędkością 1000, 2000 oraz 3000 obr/min. Otrzymane próbki stopniowo ogrzano od temperatury pokojowej do 180 °C i wygrzewano przez czas równy 1 h. W kolejnym etapie próbki poddano badaniom na mikroskopach: CLSM oraz AFM, a następnie przy użyciu spektrofotometru UV/VIS wyznaczono krzywe absorpcji promieniowania. Badania przy użyciu mikroskopu CLSM przeprowadzono w celu oceny stanu jakości otrzymanych warstw. Obrazy cienkich warstw polioxadiazoli obserwowano przy powiększeniu 5000x (obszar 120 x 120 μm). Badania topografii powierzchni, przy użyciu mikroskopu konfokalnego, pozwoliły na ocenę jakości rozwirowanych cienkich warstw polioxadiazoli. Badania przy użyciu mikroskopu sił atomowych AFM XE 100 przeprowadzono w celu scharakteryzowania morfologii powierzchni oraz analizy chropowatości powierzchni. Zdjęcia wykonano w trybie bezkontaktowym obserwując obszar 10 x 10 μm. Badania przy użyciu spektrofotometru UV/VIS przeprowadzono w celu określenia współczynnika absorpcji powierzchni.

## POLYMERIC THIN FILMS USED IN PHOTOVOLTAIC

**keywords:** polymeric materials, electrically conductive thin films, atomic force microscopy, spin-coating method



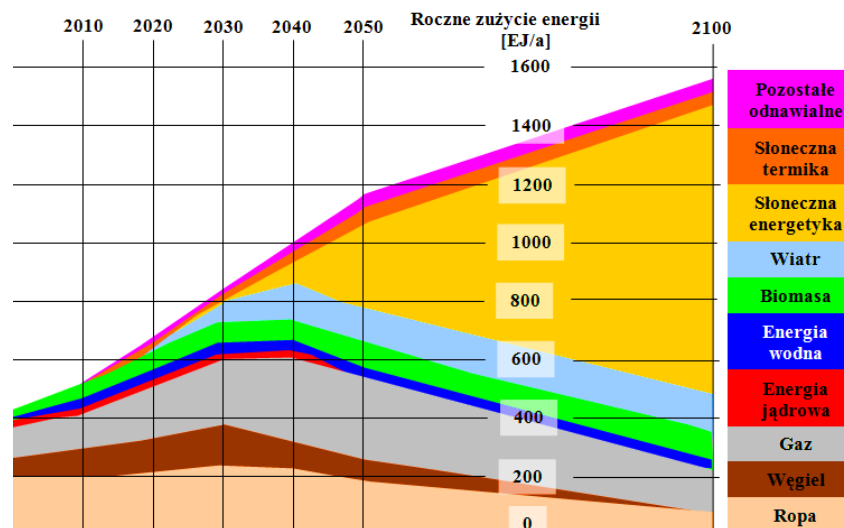
## 1. Wstęp

Materiały polimerowe zawsze kojarzone były z izolatorami. Dlatego też, spektakularne odkrycie możliwości półprzewodnikowych materiałów organicznych w latach 80-tych XX wieku, spowodowało lawinowy rozwój badań dotyczących własności elektronowych polimerów. Wykorzystanie materiałów organicznych pozwoli na tworzenie nie tylko innowacyjnych źródeł światła (własności elektroluminescencyjne), ale także ich optoelektronicznych przeciwności – ogniw fotowoltaicznych [1-3].

Podstawowymi zaletami ogniw fotowoltaicznych opartych na materiałach organicznych są prostota budowy, elastyczność oraz aspekty ekologiczne. Współpraca fizyków i chemików w ostatnim trzydziestoleciu zaowocowała rozwojem nowej dziedziny wiedzy nazywanej elektroniką molekularną, która w największym uproszczeniu zajmuje się zastosowaniem molekularnych substancji organicznych w konstrukcji elementów elektronicznych. W najbliższej przyszłości organiczne półprzewodniki nie zastąpią technologii krzemowej. Będą jednak oferować mniej kosztowne rozwiązania o rosnącej liczbie zastosowań [4-7].

Postęp technologiczny spowodował rozwój wielu metod pozwalających na otrzymywanie cienkich warstw. Cienkie warstwy związków organicznych zarówno małowczątkowych jak i polimerowych nanoszone są na różne podłoża między innymi metodami chemicznego (CVD) oraz fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD). W metodach CVD cienka warstwa powstaje w trakcie reakcji chemicznej pomiędzy reagentami. Połączenie naniesionej warstwy i podłoża w metodzie PVD ma charakter adhezyjny i zależy od czystości podłoża. Interesującymi metodami otrzymywania cienkich warstw organicznych są również laboratoryjne metody takie jak metoda rozwirowania (spin coating), metoda strefowego odparowywania (zone casting) oraz zanurzania (dip coating) [8-14].

Rozwój przemysłu zawsze był związany z rozwojem energetyki, czyli przede wszystkim polegał na wprowadzeniu zmian w dotychczasowych i wdrażaniu nowych rodzajów źródeł energii. W XX wieku zmiany te polegały głównie na przejściu od węgla, jako podstawowego paliwa energetycznego, do ropy naftowej a potem od ropy do gazu. Dziś, ze względów ekonomicznych i ekologicznych, poszukuje się innych źródeł energii. Najcenniejsza wydaje się być pochodząca z odnawialnych źródeł oraz którą można przekształcić w dowolną formę energii [15,16]. Na rysunku 1. przedstawiono aktualny i prognozowany rozwój światowego zapotrzebowania na energię.



Rys. 1. Istniejący i prognozowany rozwój światowego zapotrzebowania na energię [16]

Szybki rozwój elektroniki i inżynierii materiałowej, a szczególnie dotyczący technologii półprzewodnikowych i chemii materiałów polimerowych związany jest z wprowadzaniem nowoczesnych materiałów inżynierskich. Duże znaczenie zyskały polimery przewodzące prąd elektryczny [17].

Za odkrywcę polimerów przewodzących uważa się profesora Hideki Shirakawa, który w 1975 dokonał polimeryzacji acetyleny, otrzymując w wyniku tej reakcji poliacyetylen (organiczny polimer przewodzący prąd elektryczny). W 1976 roku do współpracy nad polimerami przewodzącymi dołączyli profesor Alan G.

MacDiarmid oraz profesor Alan J. Heeger, czego wynikiem było domieszkowanie poliacytenu jodem i bromem, znacząco zwiększające jego przewodność. W 2000 roku, „za odkrycie i rozwój polimerów przewodzących” profesorowie Hideki Shirakawa, Alan G. MacDiarmid oraz Alan J. Heeger otrzymali Nagrodę Nobla (Rys. 2.) [17,18].



Hideki Shirakawa

Alan J. Heeger

Alan G. MacDiarmid

Rys. 2. Laureaci Nagrody Nobla „za odkrycie i rozwój polimerów przewodzących” [19]

Rozróżnia się trzy mechanizmy przewodzenia materiałów polimerowych [18]:

- polimery przewodzące jonowo, gdy sam łańcuch polimeru nie ma własności przewodzących, a czynnikiem przewodzącym jest elektrolit (np. chloran litu), rozpuszczony w tym polimerze;
- polimery o przewodnictwie opartym na mechanizmach utleniania i redukcji, przewodnictwo tych polimerów polega na przeskakiwaniu elektronów pomiędzy centrami redoks polimeru;
- polimery przewodzące elektronowo, w tym przypadku za transport elektronów odpowiada układ sprzężonych wiązań podwójnych łańcucha polimeru.

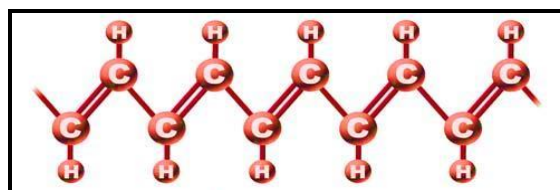
Do najbardziej znanych polimerowych materiałów przewodzących prąd należą: poliacytlen, polianilina, polipirol, politiofen, poli(3,4-etylenodioksytiofen) i polifenylen [20].

Poliacytlen otrzymuje się w reakcji syntezy chemicznej. Wśród kilkunastu metod otrzymywania tego polimeru najczęściej polimeryzację acetylenu prowadzi się z użyciem katalizatora. Postać izomeryczną *cis* otrzymuje się prowadząc polimeryzację w niskiej temperaturze tj. w  $-78^{\circ}\text{C}$ , natomiast izomer *trans* powstaje w wyniku polimeryzacji w podwyższonej temperaturze,  $100\div 150^{\circ}\text{C}$  [20].

Z izomerią związane są własności poliacytenu [17,20]:

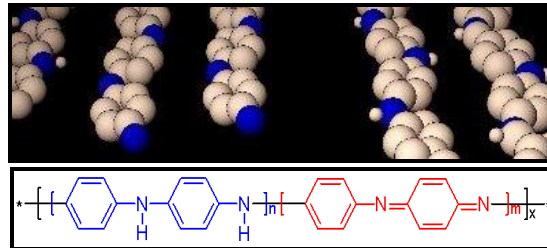
- *trans* - ma barwę ciemnoniebieską (a nawet czarną), dobrze przewodzi prąd i jest termodynamicznie trwały,
- *cis* - jest niestabilna termodynamicznie i w trakcie ogrzewania i naświetlania samorzutnie stopniowo przechodzi w bardziej stabilną formę *trans*.

Czysty poliacytlen ma barwę od ciemnoniebieskiej do czerwonej, a jego przewodnictwo wynosi od  $10^{-4}$  S/cm (76% postaci *trans*) do  $10^{-9}$  S/cm (75% postaci *cis*). W celu poprawy przewodnictwa polimeru (nawet do ok. 100 S/cm) stosuje się proces domieszkowania, w którym używa się domieszek utleniających ( $\text{I}_2$ ,  $\text{AsF}_5$ ) lub redukujących, jak metale alkaliczne (np. sód) [21]. Na rysunku 3 pokazano schemat budowy poliacytenu.



Rys. 3. Schemat budowy poliacytenu [18]

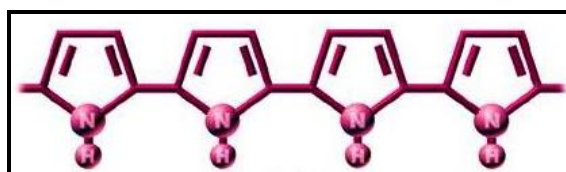
Polianilina, popularnie PANI, figuruje jako najstarszy znany polimer przewodzący, pierwotną jej postać otrzymano już w XIX wieku. Ze względu na różnorodność postaci i różnorodność przemian jest najbardziej interesującym, a także jednym z najdokładniej przebadanych polimerów przewodzących. Schematycznie polianilinę przedstawia się jako układ struktur utlenionych i zredukowanych (rys. 4) [21].



Rys. 4. Schemat budowy polianiliny [18]

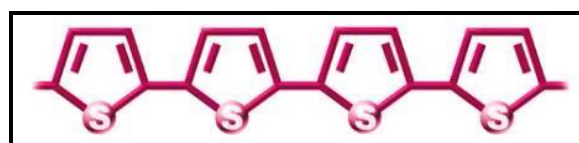
Polianilinę otrzymywać można prowadząc elektropolimeryzację aniliny, a także w wyniku syntezy chemicznej (wykorzystując m.in.  $\text{FeCl}_3$  jako utleniacz lub utleniając anilinę za pomocą  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). Zarówno polianilina niedomieszkowana, jak i domieszkowana klasycznymi domieszkami nieorganicznymi, wykazuje słabe własności mechaniczne i źle się przetwarza, jednak jest jednym z najbardziej stabilnych czasowo polimerów przewodzących. Czysta polianilina osiąga przewodnictwo nawet do 104 S/cm. Polianilina stanowi doskonały materiał antystatyczny, stosowana jest jako składnik lakierów i mieszanin absorbujących promieniowanie mikrofalowe w zakresie radarowym. Stosowana jest również w akumulatorach litowo-polimerowych, a także dzięki własnościom elektroluminescencyjnym stosowana jest w wyświetlaczach polimerowych (OLED - *Organic Light-Emitting Diode*) [21-23]

Polipirol stanowi jeden z ważniejszych polimerów przewodzących z uwagi na znaczną trwałość, odporność na warunki atmosferyczne i biokompatybilność. Polipirol wytwarza się w reakcji elektropolimeryzacji (najczęściej używa się elektrody platynowe lub szklane z ITO z ang. Indium – Tin Oxide conductive glass), a także domieszkowania. Podczas elektrochemicznej reakcji otrzymywania polipirolu ma miejsce sieciowanie i nabywa on niezbędnej sztywności, a przez dobór odpowiedniego przeciw jonu możliwa jest kontrola własności fizycznych i chemicznych polimeru. Istnieje również wiele innych metod otrzymywania polipirolu na drodze syntezy chemicznej z wykorzystaniem różnych katalizatorów (np.  $\text{FeCl}_3$ ) [24]. Na rysunku 5 przedstawiono schemat budowy polipirolu.



Rys. 5. Schemat budowy polipirolu [18]

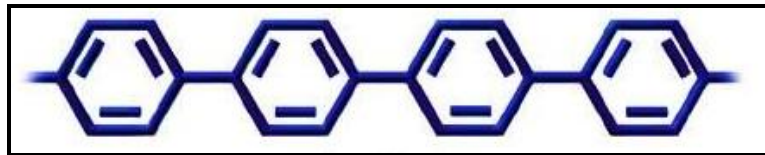
Politiofen powstaje w wyniku elektropolimeryzacji tiofenu przy zastosowaniu w tym celu elektrod wykonanych z różnych materiałów, np. z tytanu. Politiofen można otrzymać także w wyniku syntezy chemicznej. Czysty politiofen wykazuje przewodnictwo poniżej wartości  $10^{-9}$  S/cm, a po domieszkowaniu (np.:  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{TsO}^-$ ) osiąga wartość 100 S/cm. Oprócz dobrego elektroprowadnictwa politiofen charakteryzuje się również silną elektroluminescencją. Poprzez manipulowanie strukturą monomeru można modyfikować własności elektrochemiczne politiofenu [21,25]. Na rysunku 6 pokazano schemat budowy politiofenu.



Rys. 6. Schemat budowy politiofenu [18]

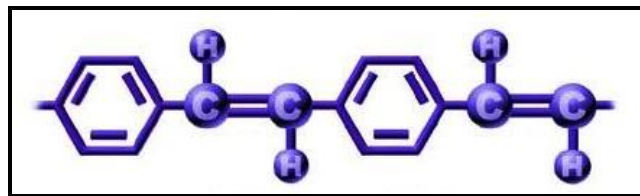
Poli(3,4 –etylenodioksytiofen) – PEDOT to jeden z najtrwalszych polimerów przewodzących. Jest polimerem przewodzącym, który zmienia swoją barwę w wyniku przepływu prądu elektrycznego. Przy niskim napięciu PEDOT znakomicie przewodzi prąd, lecz przy wysokim traci przewodność i zachowuje się jak półprzewodnik o wąskim paśmie wzbronionym. Poli(3,4–etylenodioksytiofen) jest rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych. PEDOT znalazł zastosowanie w odwracalnych ogniwach galwanicznych (baterie litowo – polimerowe), w kolorowych organicznych wyświetlaczach OLED (np. w telefonach komórkowych i w przenośnych odtwarzaczach multimedialnych), a także jako składnik powłok antystatycznych [18].

Polifenylene jest pierwszym materiałem polimerowym przewodzącym zawierającym aromatyczny pierścień benzenowy w łańcuchu polimerowym. Jest to polimer liniowy, sztywny i trudno przepuszczalny, a wartość przewodnictwa elektrycznego mieści się w granicach  $10^{-15} - 5 \cdot 10^2$  S/cm. Poprzez domieszkowanie miedzy innym  $AsF_5$ , czy sodem lub litem, wzrasta przewodnictwo. W przeciwieństwie do poliacytenu domieszkowanie jodem i bromem nie powoduje wzrostu przewodnictwa [21]. Schemat budowy poliparafenyleny przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Schemat budowy poliparafenyleny [18]

Silne własności elektroluminescencyjne i nieliniowe własności optyczne wykazuje pochodna poli(p–fenyleny) czyli poli(p–fenylenowinylen). Przewodnictwo poli(p–fenylenowinyleny) sięga powyżej  $10^2$  S/cm i ze względu na swoje własności stosuje się go w budowie wyświetlaczy OLED. W przypadku przyłożenia napięcia emituje światło zielone lub żółtozielone [21]. Schemat budowy poli(parafenylenowinyly) przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Schemat budowy poli(parafenylenowinyly) [18]

Ważną grupę stanowią polimery, których łańcuchy główne zbudowane są z atomów węgla połączonych na przemian wiązaniami pojedynczymi i podwójnymi, nazywane polimerami skoniugowanymi [26].

Z punktu widzenia fotowoltaiki i optoelektroniki najważniejsze są własności elektryczne, które zestawiono w tabeli 1. Polimery zachowują się całkiem inaczej w polu elektrycznym niż metale. Względna przenikalność elektryczna polimerów  $\epsilon_r$  niepolarnych, czyli nie posiadających momentu dipolowego, zmniejsza się ze wzrostem temperatury. Natomiast wartość względnej przenikalności elektrycznej polimerów  $\epsilon_r$  polarnych, czyli posiadających trwały moment dipolowy, zwiększa się ze wzrostem temperatury. Jeśli polimer zawiera plastyfikatory, wodę lub inne substancje jego  $\epsilon_r$  także ulega zmianie. Duże wartości  $\epsilon_r$  mają wypełniacze, małe wartości  $\epsilon_r$  – gazy. Wyrażony za pomocą  $\text{tg } \delta$  kąt strat dielektrycznych jest ważną własnością polimerów. Jeśli współczynnik  $\text{tg } \delta$  jest wysoki to polimery rozgrzewają się pod wpływem pola wysokiej częstotliwości i w taki sposób można je spawać (np. PVC). Jeśli natomiast współczynnik  $\text{tg } \delta$  jest niski to takie polimery są doskonałymi izolatorami dla prądów wysokiej częstotliwości (np. PE). Rezystywność  $\rho$  polimerów maleje wraz ze wzrostem temperatury, czyli zachowuje się odwrotnie niż w metalach. Powierzchniowy opór właściwy, czyli rezystancja  $R$ , zależy w dużym stopniu od pochłanianej z powietrza wody, ponieważ im większa wilgotność polimeru, tym większe przewodnictwo jonowe. Wartości rezystancji są zazwyczaj 2÷3 rzędy mniejsze od wartości rezystywności [27].



Tabela 1. Własności elektryczne przykładowych polimerów [27]

Polimer	Zawartość wody [%]	$\epsilon_r$	$\rho[\Omega \cdot \text{cm}]$	R [ $\Omega$ ]	tg $\delta$
PTFE (politetrafluoroetylen)	0	2,15	$10^{18}$	-	0,0001
PE (polietylen)	0,05	2,3	$10^{17}$	$10^{13}$	0,0007
PS (polistyren)	0,1	2,5	$10^{18}$	$10^{15}$	0,0002
ABS (akrylonitryl-butadien-styren)	-	3,2	$10^{15}$	$10^{13}$	0,02
PVC (poli(chlorek winylu))	<1,8 <sup>(1)</sup>	<3,7 <sup>(2)</sup>	$10^{15}$	$10^{13}$	0,015
PA 6 (polikaprolaktam) suchy	0	3,7	$10^{15}$	-	0,03
PA 6 (polikaprolaktam) nawilżony	9,5	7	$10^{12}$	-	0,3
UP (nienasycone żywice poliestrowe)	-	3,4	$10^{13}$	$10^{12}$	0,01
PF nie napelniony (żywica fenolowo-formaldehydowa)	-	8	$10^{14}$	-	0,05
PF + napelniacz mineralny	-	-	$10^9$	-	<0,5

<sup>(1)</sup>- przy 50% wilgotności względnej <sup>(2)</sup> - zależy od zanieczyszczeń

## 2. Materiały organiczne stosowane w fotowoltaice

Jednym ze sposobów przemiany energii słonecznej w elektryczną jest stosowanie przekształtników fotoelektrycznych lub inaczej – ogniw słonecznych. Energetyka słoneczna oparta na stosowaniu ogniw słonecznych nosi nazwę fotowoltaiki. Fotowoltaika jest dziedziną zajmującą się przetwarzaniem energii światła słonecznego na energię elektryczną, czyli inaczej, wytwarzaniem prądu elektrycznego z promieniowania słonecznego, przy wykorzystaniu zjawiska fotowoltaicznego. Przekształcenie światła słonecznego na energię elektryczną wymaga wytworzenia dwóch rodzajów ładunków: ujemnych i dodatnich, jak również wymuszenia na ładunkach ruchu, który spowoduje ich przepływ przez zewnętrzny obwód elektryczny [15-18].

W budowie organicznego ogniwa słonecznego warstwa organiczna może zawierać jedną lub więcej półprzewodnikowych warstw, mieszaniny lub ich kombinacje. Schemat budowy komórki typowego organicznego ogniwa słonecznego przedstawiono na rysunku 9.



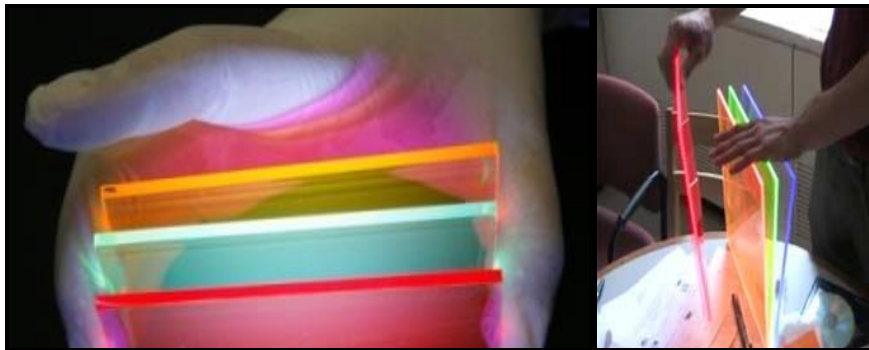
Rys. 9. Schemat budowy komórki typowego organicznego ogniwa słonecznego [18]

Z powodu defektów lub innych odchyłeń od idealnej struktury półprzewodnika sprawność ogniwa nigdy nie będzie stuprocentowa. Główny problem w zwiększaniu sprawności ogniw fotowoltaicznych leży w naturze materiałów, z których są one budowane. W przypadku powszechnego obecnie krzemu osiągnięta jest techniczna granica jego możliwości. Ogniwo fotowoltaiczne zbudowane z półprzewodnika krzemowego wymaga do efektywnego działania światła a dokładnie fotonów o ściśle określonym zakresie energii, aby nastąpiło wybitcie elektronu. Dlatego ok. 80% energii światła marnuje się gdyż jego energia jest zbyt mała lub zbyt duża do inicjacji zjawiska fotowoltaicznego [15-29].

Ze względu na wysokie koszty produkcji ogniw fotowoltaicznych i relatywnie niskie sprawności coraz powszechniej rozważane jest wykorzystywanie koncentratorów pozwalających znacznie zredukować koszty.



Tradycyjne koncentratory to wyprofilowane lustro skupiające promieniowanie słoneczne na małej powierzchni ogniwa. Ciekawa, a zarazem przełomowa budowa koncentratorów zaprezentowana przez profesora Marca Baldo polega na pokryciu ograniczonym barwnikiem szklanych płyt. Promieniowanie słoneczne, absorbowane przez barwnik, przekazywane jest do szkła i dalej do brzegów szklanej płyty, w taki sposób w jaki dzieje się to w światłowodach. Problemem jednak okazała się wtórna absorpcja światła przez barwnik w drodze do brzegów płyty. W konsekwencji opracowano i zastosowano barwniki, które nie absorbują emitowanego przez siebie światła [29]. Przykłady szklanych płyt pokrytych organicznymi barwnikami, które nie absorbują emitowanego przez siebie światła pokazano na rysunku 10.



Rys. 10. Szklane płyty pokryte organicznym barwnikiem [29]

W zależności od koloru płyty możliwa jest absorpcja i transport fotonów o różnych poziomach energii, przetwarzając je na obrzeżach, przy użyciu półprzewodnika najlepiej dostosowanego do danego poziomu energetycznego fotonów. Każdy, ze szklanych koncentratorów pochłania pewien zakres promieniowania słonecznego przepuszczając inny [29,30].

### 3. Badania

Celem realizowanych badań było przeprowadzenie analizy zmian morfologii powierzchni oraz własności optycznych cienkich warstw polimerowych polioxadiazoli otrzymanych metodą spin-coating przy różnych prędkościach rozwirowania.

Zakres badań obejmował:

- osadzenie warstw
- obserwację morfologii powierzchni polioxadiazoli przy użyciu konfokalnego mikroskopu laserowego Zeiss LSM 5 Exciter,
- obserwację morfologii powierzchni polioxadiazoli przy użyciu mikroskopu sił atomowych Park Systems XE-100,
- analizę obrazów uzyskanych na mikroskopach oraz chropowatości otrzymanych warstw,
- badania współczynnika absorpcji przy użyciu spektrofotometru UV/VIS.

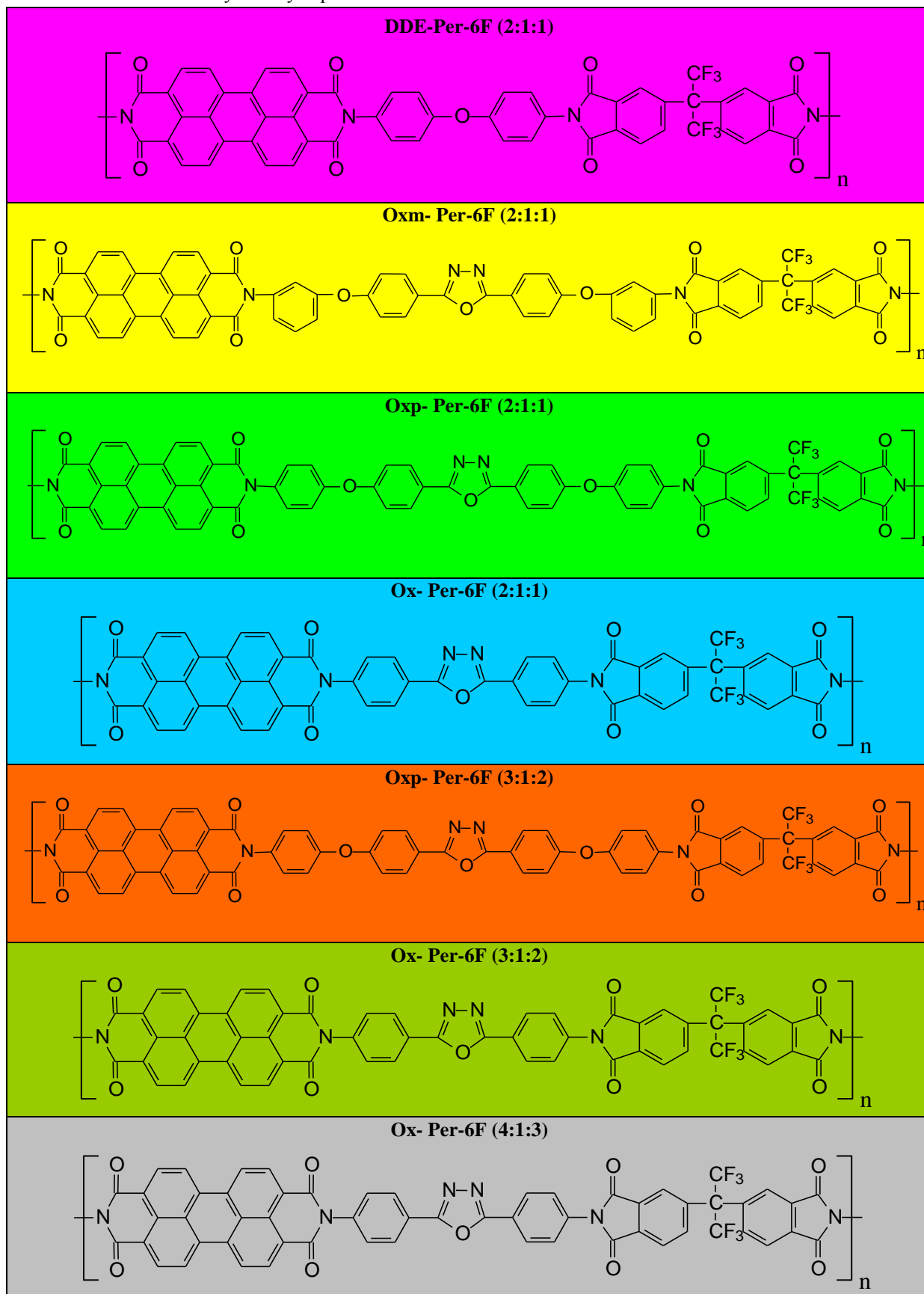
Badania morfologii powierzchni realizowano przy użyciu mikroskopu konfokalnego Zeiss LSM 5 Exciter oraz mikroskopu sił atomowych Park Systems XE-100 w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Współczynnik absorpcji wyznaczono przy użyciu spektrofotometru UV/VIS w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze.

Badania prowadzone były pod kątem obserwacji zmian topografii powierzchni oraz pod kątem zmian chropowatości w zależności od prędkości rozwirowania. Do analizy wyników badań morfologii cienkich warstw polioxadiazoli użyto programów ZEN firmy Zeiss oraz XEI firmy Park Systems. Określono zmianę współczynnika absorpcji otrzymanych warstw w zależności od długości padającej fali świetlnej.

#### 3.1. Materiał do badań

Do badań wykorzystano próbki doświadczalnych materiałów pochodzące z Instytutu Chemii Makromolekularnej w Iasi w Rumunii. Użyto siedmiu różnych polimerów, których budowę przedstawiono w tabeli 2.

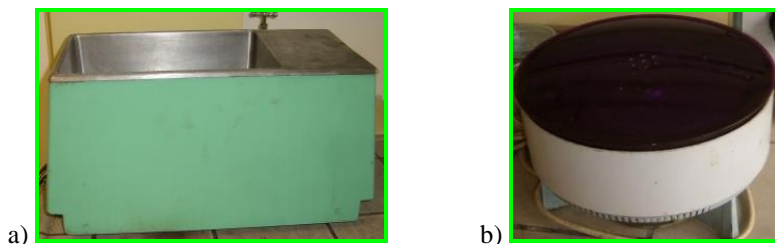
Tabela 2. Schemat budowy badanych polimerów



### 3.2. Przygotowanie podłoży

W eksperymencie użyto szkiełek mikroskopowych jako podłoża. Od sposobu przygotowania płytek szklanych w dużej mierze zależy jakość otrzymanej warstwy. Ważne jest zatem aby wszystkie czynności wykonywać starannie i z zachowaniem należytej czystości. Każde szkiełko mikroskopowe przed przeprowadzeniem eksperymentu:

- docięto do pożądanej wielkości 15 x 15 mm. W tym celu użyto rysika diamentowego;
- odtłuszczono pocięte szkiełka w gorącej wodzie z detergentami;
- umieszczono szkiełka w kąpeli nasyconego roztworu dwuchromianu (VI) potasu  $K_2Cr_2O_7$  w stężonym kwasie siarkowym (VI)  $H_2SO_4$ , o silnych własnościach utleniających (tzw. chromiance);
- oczyszczono w płuczce ultradźwiękowej (rys. 11a) w acetonie  $C_3H_6O$  i poddano działaniu ultradźwięków przez 10 minut;
- oczyszczono w płuczce ultradźwiękowej w metanolu przez kolejne 10 minut;
- umieszczono płytki szklane w wirówce laboratoryjnej (rys. 11b) w celu odparowania cieczy;



Rys. 11. Płuczka ultradźwiękowa i wirówka laboratoryjna w Centrum Badań Materiałów Polimerowych i Węglowych w Zabrze

### 3.3. Sporządzenie roztworów i osadzenie cienkich warstw

Otrzymane próbki polimerów znajdowały się w stanie stałym. W celu uzyskania pożądanych stężeń zważono każdy polimer. Przy użyciu precyzyjnej wagi laboratoryjnej (rys. 12a), której dokładność pomiarowa wynosi 0,0001g. Polimery rozpuszczano w NMP (1-metylo-2-pirolidon), bezbarwnej, higroskopijnej cieczy. Do każdej próbki materiału dodano 1 ml substancji i postawiono na mieszadło magnetyczne (rys. 12b).

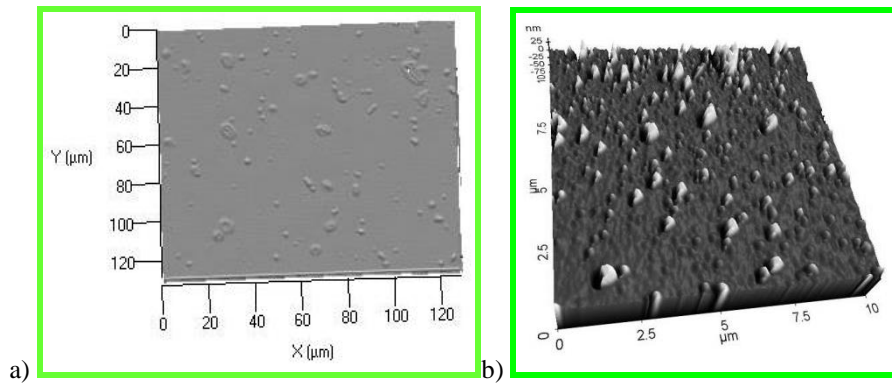
Proces rozpuszczania polimerów wspierano temperaturowo, nagrzewając i utrzymując płytę mieszadła magnetycznego w pożądanej temperaturze przez 10 godzin. Po tym czasie zdjęto próbki z mieszadła i pozwolono im ostygnąć do temperatury pokojowej. W celu naniesienia warstw zadano czas i prędkość wirowania. Roztwory nanoszono kolejno na przygotowane szklane podłoża., następnie próbki umieszczono w piecu w celu odparowania pozostałości rozpuszczalnika. Etapy powtarzano dla każdego polimeru po kilka razy, zmieniając prędkości rozwirowania. Otrzymano w ten sposób warstwy do prowadzonych badań..



Rys. 12. Waga laboratoryjna i mieszadło magnetyczne w Centrum Badań Materiałów Polimerowych i Węglowych w Zabrze

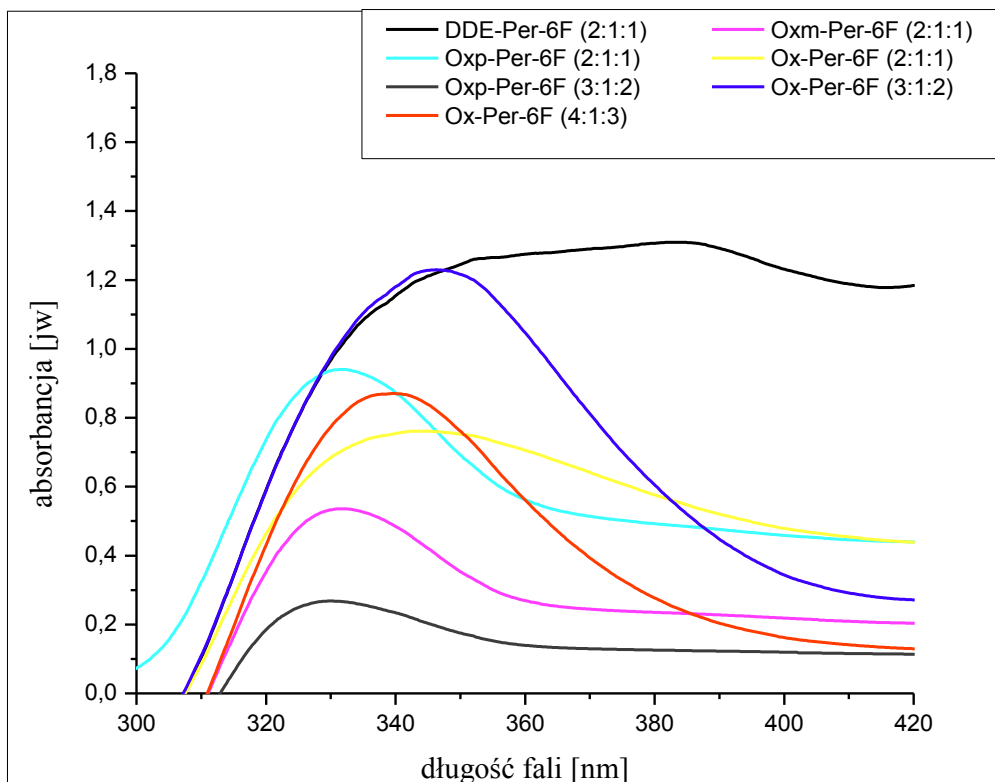
### 3.4. Badania cienkich warstw polimerowych i omówienie wyników

Badania przy użyciu mikroskopu konfokalnego CLSM realizowano w celu oceny stanu jakości otrzymanych warstw. Obrazy cienkich warstw polioxadiazoli obserwowano przy powiększeniu 5000x (obszar 120 x 120  $\mu\text{m}$ ) (rys. 13a). Badania przy użyciu mikroskopu sił atomowych AFM XE 100 przeprowadzono w celu scharakteryzowania morfologii powierzchni oraz analizy chropowatości powierzchni (rys. 13b). Zdjęcia wykonano w trybie bezkontaktowym obserwując obszar 10 x 10  $\mu\text{m}$ . Stanowisko pomiarowe mikroskopu AFM składa się z trzech głównych elementów: jednostki pomiarowej, jednostki sterującej oraz komputera z monitorem.



Rys. 13. Obraz cienkiej warstwy polioxadiazolu uzyskany w mikroskopie:  
a) konfokalnym; b) sił atomowych

Badania przy użyciu spektrofotometru UV/VIS realizowano w celu określenia współczynnika absorpcji powierzchni. Krzywe absorpcji dla warstw polimerów rozwirowanych z prędkością 1000 obr/min pokazano na rys. 14.



Rys. 14. Absorbancja dla cienkich warstw polimerów rozwirowanych z prędkością 1000 obr/min

Analizując morfologię stwierdzono, że optymalną prędkością rozwirowania dla polimeru DDE-Per-6F (2:1:1) jest prędkość 2000 obr/min. Mimo iż wraz ze wzrostem prędkości rozwirowania spada absorpcja, to przy tej prędkości zachowuje wysoki poziom i wynosi 1,3. Otrzymaną powierzchnię polimeru Oxm-Per-6F (2:1:1) przy prędkości rozwirowania 1000 obr/min cechuje niemal 3-krotnie wyższa absorpcja w porównaniu do powierzchni rozwirowanych z prędkością 2000 i 3000 obr/min. Analiza morfologii chropowatości wykazała, iż przy tej prędkości rozwirowania na powierzchni znajdują się duże nierówności, co może świadczyć o niedokładnym pomiarze absorpcji. Analiza obrazu topografii powierzchni polimeru Oxp-Per-6F (2:1:1) zrealizowanej za pomocą mikroskopu konfokalnego CLSM nie wykazała znacznych różnic, natomiast uzyskane obrazy AFM świadczą o nieznacznej poprawie morfologii powierzchni wraz ze wzrostem prędkości rozwirowania. Mimo, iż najlepszą powierzchnią charakteryzuje się warstwa rozwirowana z prędkością 3000 obr/min, to jednak otrzymana wartość absorbancji jest 2-krotnie niższa od warstwy rozwirowanej z prędkością 1000 obr/min. Niezależnie od prędkości rozwirowania polimeru Ox-Per-6F (2:1:1) na powierzchni pozostały względnie duże nie rozpuszczone aglomeracje, a wartość absorbancji maleje wraz ze wzrostem prędkości rozwirowania w zakresie 0,35 – 0,7. Otrzymana cienka warstwa polimeru Oxp-Per-6F (3:1:2) charakteryzuje się niską, niezależnie od prędkości rozwirowania, wartością absorbancji (0,15 – 0,3). Analiza topografii sugeruje, iż prędkość rozwirowania nie ma silnego wpływu na chropowatość i można stwierdzić, że otrzymana powierzchnia jest najbardziej jednolita spośród otrzymanych warstw. Bardzo wysoką wartością absorbancji (1,3), przy zachowaniu optymalnej topografii powierzchni, cechuje się warstwa polimeru Ox-Per-6F (3:1:2) otrzymana przy prędkości rozwirowania 1000 obr/min. Wraz ze wzrostem prędkości rozwirowania topografia i chropowatość ulega poprawie, ale niestety absorbancja spada odpowiednio 3- i 5-krotnie. Najlepszą topografią powierzchni przy niewielkiej prędkości rozwirowania charakteryzuje się polimer Ox-Per-6F (4:1:3) i ponadto wykazuje on względnie wysoką wartość absorbancji. Wraz ze wzrostem prędkości rozwirowania powierzchnia nie ulega znacznej poprawie, a wartość absorbancji spada ponad 2 krotnie. Chropowatość powierzchni tej warstwy cechuje się najlepszymi współczynnikami  $R_a$  – 0,264 i  $R_q$  – 0,646, co przekłada się na większe możliwości zastosowania.

### Literatura

- [1] J. Żmija, M. Małachowski, J. Zieliński, M. Waclawek, Materiały organiczne w elektronice, Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia, R.11, NR 1-2, 2006
- [2] B. Ziętek: Optoelektronika, Wydawnictwo Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń 2005
- [3] K. Both: Optoelektronika, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 2001
- [4] J. E. Midwinter, Y. L. Guo: Optoelektronika i technika światłowodowa, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 2001
- [5] J. Karpiuk, Czasopismo „Wiedza i Życie” Październik 2006, artykuł: „Światło Nowego Wieku”
- [6] T. Stapiński, Struktury cienkowarstwowe – wybrane przykłady i zastosowanie, Wydawnictwo AGH, Kraków 2008
- [7] Praca zbiorowa pod redakcją Z. Florjańczyka i S. Penczka, Chemia polimerów tom III, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2001
- [8] Strona internetowa: <http://www.unhingned.interia.pl>
- [9] M. Żenkiewicz: Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000
- [10] S. Kulaszewicz, Cienkie przezroczyste elektroprowadzące warstwy: otrzymywanie, własności, zastosowanie, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, Białystok 1994
- [11] T. Wiktorczyk: Laboratorium Fizyki Cienkich Warstw: Technologia otrzymywania cienkich warstw metodą naporowania próżniowego, Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2004
- [12] B. Hajduk, J. Wieszka, J. Jurusik, Influence of LCVD technological parameters on properties of polyazomethine thin films, Journal AMME, vol. 36, 2009
- [13] L. A. Dobrzański, Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach, WNT, Warszawa 1999
- [14] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali i N. B. Larsen, Studies of spin-coated polymer films, Annual Reports C, 101, 174-201 2005



- [15] N. Drozdov: Ogniwa fotowoltaiczne dla energetyki słonecznej, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2006
- [16] Strona internetowa: <http://www.fotowoltaika.com.pl/energia.jpg>
- [17] W. Torbicz, D. Pijanowska, Polimery elektroprzewodzące w elektronice i analityce biochemicznej, Elektronika 2009, nr 6, s. 36-43
- [18] A. Poroń, Syntetyczne metale, Wiedza i życie, 2/2001
- [19] Strona internetowa [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/)
- [20] H. Shirakawa, Synthetic Metals 1995, 69, 3-8
- [21] T. Taka, Synthetic Metals 1991, 41-43, 1177-1180
- [22] Strona internetowa: <http://www.vmc.org.pl>
- [23] J. McMurry: Chemia organiczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005
- [24] W. Szlezyngier, Tworzywa sztuczne t.3, FOSZE, Rzeszów 2000
- [25] T. Yamamoto, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota Macromolecules 1992, 56, 1497-1502
- [26] I. Gruin, Materiały polimerowe, PWN, Warszawa, 2003
- [27] A. Głazewska – Czuryło, Materiały polimerowe, PWN 2003, 97-99
- [28] J. Saneta: Ogniwa fotowoltaiczne w organicznych ogniwach słonecznych, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2006
- [29] Strona internetowa: <http://www.solaris18.blogspot.com/search/label/fotowoltaika>
- [30] J. Olchowiak, Cienkie warstwy w strukturach baterii słonecznych, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2006



## ZMIENNE OTOCZENIE – SZANSA CZY ZAGROŻENIE DLA FUNKCJONOWANIA PRZEDSIĘBIORSTW

Autorzy: Kamil Szymański, Maciej Porębski

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Jan Brzóska, prof. nzw. w Pol. Śl.

Institut Zarządzania i Administracji

Wydział Organizacji i Zarządzania

Politechnika Śląska

e-mail: kamil.szymanski@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** przedsiębiorstwo, otoczenie przedsiębiorstwa, zmienne otoczenie, szansa, zagrożenie

### **Streszczenie:**

Celem artykułu jest analiza otoczenia przedsiębiorstwa, ze szczególnym uwzględnieniem kryterium zmienności oraz próba odpowiedzi na pytanie czy zmienność otoczenia należy rozpatrywać jako szansę czy zagrożenie dla funkcjonowania przedsiębiorstw. W artykule przedstawiono studium literaturowe opisujące aktualny stan wiedzy na temat otoczenia przedsiębiorstwa. Następnie przeprowadzono pogłębioną obserwację zmienności otoczenia na kilku przykładach, ze szczególnym uwzględnieniem charakteru następujących zmian oraz ich wpływu na funkcjonowanie przedsiębiorstw.

## THE VARIABLE BUSINESS ENVIRONMENT – AN OPORTUNITY OR A THREAT TO THE FUNCTIONING OF ENTERPRISES

**keywords:** enterprise, business environment, variable environment, opportunity, threat

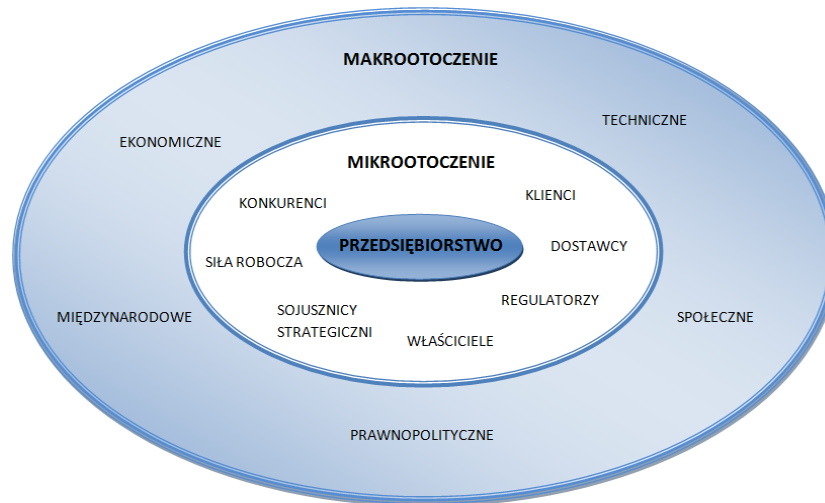
## 1. Wstęp

Zmienne otoczenie jest podstawowym środowiskiem w jakim przychodzi funkcjonować przedsiębiorstwom w ramach gospodarki wolnorynkowej. Stawia ono przedsiębiorcom szereg wyzwań, z których najpowszechniejszym jest konieczność dostosowywania się do nowych warunków otoczenia, przy ograniczonych zasobach własnych. Takie uwarunkowania wymuszają na przedsiębiorstwach rozwijania umiejętności rozpoznawania charakteru zachodzących zmian i elastycznego dostosowywania się do nich. Jak pokazuje historia ostatnich kilku bądź kilkunastu lat, różne organizacje radziły sobie z tym w bardzo odmienny sposób. Niektóre organizacje dobrze odnajdując się w nowych warunkach z pozycji marginalnej, przesunęły się na pozycję lidera w swojej dziedzinie. Inne natomiast nie potrafiły odpowiednio funkcjonować, przez straciły swoją wysoką pozycję, a niejednokrotnie całkowicie zniknęły z rynku. Niniejszy artykuł wskazuje na potrzebę nieustannego poznawania charakteru zmian otoczenia i rodzaju ich wpływu na funkcjonowanie organizacji, z uwagi na dużą lukę zarówno teoretyczną, jak i empiryczną w tej dziedzinie.

## 2. Otoczenie przedsiębiorstwa

Bardzo istotnym czynnikiem decydującym o specyfice działania przedsiębiorstwa oraz jego sukcesie lub porażce jest otoczenie, w jakim dana organizacja funkcjonuje. Precyzyjne zdefiniowanie tego otoczenia pozwoli na określenie osobom zarządzającym przedsiębiorstwem, potencjalnych szans oraz zagrożeń. Jak pisze Urbanowska-Sojkin dzieje się tak gdyż *„przedsiębiorstwo jest systemem otwartym, tzn. pozostaje w interakcjach z otoczeniem przyrodniczym (naturalnym) i otoczeniem społecznym. Zamknięcie powiązań przedsiębiorstwa z otoczeniem ma wpływ na oba, z tym, że w długim okresie czasu dla przedsiębiorstwa oznacza to upadek. Można tu podtrzymać ogólną tezę, że przedsiębiorstwo istnieje „w” i „dzięki” otoczeniu. Takie postawienie sprawy zwraca uwagę na kluczową rolę otoczenia dla prowadzenia przedsiębiorstwa”* [8].

Z racji istotności otoczenia dla funkcjonowania organizacji, kluczowe jest właściwe jego zdefiniowanie. Warto tu przytoczyć dwie ciekawe definicje. Po pierwsze J.A.F. Stoner otoczeniem organizacji nazywa *„wszystkie elementy znajdujące się poza organizacją, mające związek z jej funkcjonowaniem, w tym elementy w bezpośrednim i pośrednim oddziaływaniu”* [7]. Jest to jedno z najprostszych, a przy tym najbardziej uniwersalnych określeń, którego naturalnym uszczegółowieniem wydaje się być definicja Urbanowskiej-Sojkin, która ujmuje otoczenie, jako *„wszystkie zjawiska, procesy i podmioty, które nie wchodzą w skład przedsiębiorstwa, ale są z nim związane przez proces wzajemnego oddziaływania. Tym samym otoczenie stwarza szanse bądź zagrożenia dla jego dalszego przetrwania lub rozwoju. Kompatybilny rozwój z otoczeniem i dynamiczne sprzężenie pozwalają budować wartość przedsiębiorstwa, zwłaszcza jego wartość rynkową”* [8].



Rysunek 12 Otoczenie przedsiębiorstwa  
Źródło: opracowanie własne na podstawie: [1]

W literaturze przedmiotu otoczenie przedsiębiorstwa dzieli się na otoczenie bliższe i dalsze, zwane również mikro- i makrootoczeniem. Podział ten wraz z elementami składowymi prezentuje rysunek 1. R. Griffin definiuje otoczenie dalsze (ogólne), jako „niezbyt wyraźnie określone wymiary i siły, wśród których działa organizacja i które mogą wywierać wpływ na jej działania. Elementy te nie muszą być związane z innymi konkretnymi organizacjami” [4]. Wspomniane wymiary obejmują [1]:

- **Wymiar ekonomiczny** – ogólne warunki gospodarki, w których przychodzi danej organizacji funkcjonować. Jest on opisywany przez szereg wskaźników, wśród których najważniejszymi są: wielkość PKB oraz dynamika jego zmiany, kursy walutowe, stopa inflacji, stopa bezrobocia, porozumienia handlowe itd.
- **Wymiar techniczny** – jest to ogół wiedzy i informacji pozwalających organizacji na przetwarzanie zasobów w produkty lub usługi. Wiedzę taką organizacje pobierają z otoczenia za sprawą pracowników, dzięki ich wykształceniu i zdobytym doświadczeniom oraz w postaci nabywanych środków produkcji i usług obcych.
- **Wymiar społeczny** – do tego wymiaru zaliczamy m.in. zwyczaje, nawyki, wyznawane wartości oraz cechy demograficzne społeczeństwa, w którym działa dana organizacja. Jest on ściśle związany ze strukturą klasową, stylem życia i tradycyjnymi instytucjami społecznymi (m.in. system edukacji, praktyki religijne, handel) oraz historią danego regionu, tradycjami i zwyczajami lokalnej społeczności.
- **Wymiar prawno-polityczny** – jest to całość państwowej regulacji działalności gospodarczej wraz ze stosunkami pomiędzy państwem a gospodarką. Wymiar ten jest określony poprzez ustawę zasadniczą oraz szczegółowe prawa kraju, w którym dana organizacja prowadzi działalność gospodarczą. Szczególną rolę odgrywają tu: ustawodawstwo dotyczące prowadzenia działalności gospodarczej, regulacje antymonopolowe i podatkowe oraz tzw. klimat do inwestowania (nastawienie kręgów rządowych do określonych działów gospodarki)
- **Wymiar międzynarodowy** – jest to szczególny wymiar w czasach globalizacji. Do tego wymiaru należą wszystkie elementy otoczenia pochodzące zza granicy, pod których wpływem pozostaje dana organizacja. Wiele przedsiębiorstw z jednej strony stara się konkurować z innymi na rynkach zagranicznych, a z drugiej spotyka się na rynku krajowym z konkurencją zagraniczną. Ponadto przykładowe elementy otoczenia międzynarodowego to instytucje, takie jak: Organizacja Narodów Zjednoczonych, Międzynarodowy Fundusz Walutowy itp.

Otoczenie bliższe obejmuje podmioty, które bezpośrednio mogą wpływać na działanie przedsiębiorstwa [5]. Zależy ono od profilu działania organizacji. Poszczególne organizacje mogą wywierać wpływ na inne podmioty

tworzące ich mikrootoczenie. Wielkość i zakres tego oddziaływania zależy od wielu czynników, a przede wszystkim od pozycji w łańcuchu dostaw. Duże przedsiębiorstwa, będące liderami swoich sieci dostaw, będą w stanie wywierać dużą presję na swoich kontrahentów (zwłaszcza na dostawców), podczas gdy niewielkie firmy, produkujące np. półprodukty czy lokalni dostawcy dużych sieci handlowych, będą mieli pozycję podrzędną z niewielkim wpływem na swoje otoczenie celowe. Najważniejsze elementy mikrootoczenia to [1]:

- **Konkurenci** – do tej grupy należą inne organizacje, które współzawodniczą na rynku w zawieraniu transakcji, przedstawiając korzystniejszą ofertę (np. cenowo lub jakościowo). Prawie każde działające przedsiębiorstwo posiada konkurentów (wyjątkami są monopoliści, którzy jednak w wolnej gospodarce rynkowej stanowią już niezwykłą rzadkość). Ilość konkurentów zależy od atrakcyjności danej branży, na którą składają się takie czynniki jak m.in.: wielkość danego rynku lub bariery wejścia.
- **Klienci** – to jednostki lub organizacje nabywające towary lub usługi. Klient wraz z producentem są głównymi uczestnikami rynku. Odbiorcy towarów lub usług odpowiadają za stronę popytową gospodarki.
- **Dostawcy** – to grupa organizacji mająca na celu zaopatrywanie w zasoby inne organizacje. Przedsiębiorstwa negocjują z dostawcami ceny, terminy, jakość, zakres dostarczanych produktów itp. Każdy z dostawców ma swoją siłę oddziaływania, która jest uzależniona m.in. od ich ilości na danym rynku, ilość dostępnych substytutów czy znaczenia dostarczanego towaru dla danej organizacji.
- **Regulatorzy** – zalicza się do nich organizacje mogące pośrednio oddziaływać (kontrolować lub regulować) na działania przedsiębiorstwa. Można spośród nich wyróżnić np. (organizacje i instytucje międzynarodowe, powołane przez państwo instytucje jak np. Najwyższa Izba Kontroli, instytucje certyfikujące i komitety normalizacyjne, instytucje i stowarzyszenia zawodowe, środki masowego przekazu oraz grupy interesu).
- **Siła robocza** – do tej grupy zalicza się zarówno pracowników danej organizacji, jak i osoby mogące potencjalnie zostać zatrudnione. Dostęp do wykwalifikowanych pracowników jest kluczowym czynnikiem dla długotrwałego sukcesu przedsiębiorstwa.
- **Właściciele** – osoby posiadające prawo własności danej organizacji. W przypadku małych i średnich przedsiębiorstw sytuacja jest dosyć klarowna, gdyż zwykle posiadają one jednego właściciela lub są własnością niewielkiej liczby, dobrze współpracujących podmiotów. Inaczej sytuacja ta wygląda w dużych firmach- bardzo często są to spółki akcyjna z rozproszonym akcjonariatem, gdzie kluczowe znaczenie przypisuje się tzw. większościowym inwestorom.
- **Sojusznicy strategiczni** – do tej grupy można zaliczyć inne organizacje współpracujące w ramach danego przedsięwzięcia. Dzięki tego typu sojuszom przedsiębiorstwa zyskują od innych wiedzę i doświadczenie. Współpraca taka pozwala również zdywersyfikować ryzyko związane z realizacją pewnych projektów w ramach aliansu strategicznego

Otoczenie przedsiębiorstwa może być rozpatrywane również w oparciu o inne, następujące kryteria [6] :

- **Kryterium złożoności** - dzieli ono otoczenie na proste lub złożone, w zależności od liczby, złożoności oraz różnorodności występujących w środowisku zewnętrznym elementów.
- **Kryterium zmienności** - wyodrębnia ono otoczenie stabilne (stałe), zmienne oraz burzliwe, w zależności od szybkości i dynamiki zachodzących zmian oraz siły i intensywności wpływu tychże zmian na funkcjonowanie organizacji.
- **Kryterium potencjału** - dokonuje ono podziału na otoczenie o dużym bądź niskim potencjale, w zależności od stwarzanych możliwości trwania i rozwoju funkcjonujących w nim organizacji.
- **Kryterium nastawienia** - dzieli ono otoczenie na pozytywne, neutralne i wrogie, w zależności od nastawienia poszczególnych jego elementów do funkcjonowania organizacji
- **Kryterium czasu** - wyodrębnia otoczenie historyczne, obecne i przyszłe, w zależności od relacji do obecnego okresu.
- **Kryterium przestrzeni** - dokonuje podziału na otoczenie lokalne, regionalne, krajowe, międzynarodowe oraz globalne, w zależności od rozpatrywanej fizycznej rozległości w ujęciu geograficznym lub administracyjnym.
- **Kryterium plastyczności** - dzieli ono otoczenie na łatwe, trudne lub niemożliwe od kształtowania, w zależności od możliwości wpływania organizacji na poszczególne jego elementy.



- **Kryterium reaktywności** - wyodrębnia otoczenie reaktywne bądź pasywne, w zależności od stopnia reakcji na działania podejmowane przez organizacje.
- **Kryterium realności** - dokonuje podziału na otoczenie realne, e-otoczenie oraz symulowane, w zależności od jego rzeczywistości społeczno gospodarczej.
- **Kryterium przewidywalności** - dzieli ono otoczenie na możliwe do prognozowania w oparciu o narzędzia statystyczne, możliwe do przewidywania w oparciu o metody ilościowe oraz niemożliwe do przewidzenia, w zależności od możliwości przewidywania zmian i rozwoju sytuacji występujących w otoczeniu.

Ze względu na tematykę niniejszego artykułu na szczególną uwagę zasługuje kryterium zmienności, które dzieli otoczenie na stałe (stabilne), zmienne oraz burzliwe [9].

Otoczenie stałe charakteryzuje się stabilnością elementów środowiska. Występują w nim niezmiennające się usługi oraz wyroby. Pojawia się niewielu nowych konkurentów a ci, którzy są zachowują się w sposób przewidywalny. Nie występuje wiele nowości technicznych. Ponadto mamy do czynienia ze stabilnymi warunkami ekonomicznymi, politycznymi oraz prawnymi. Tego typu otoczenie niemalże nie występuje. Możemy o nim mówić zaledwie w pojedynczych przypadkach organizacji takich jak klasztory czy niektóre stowarzyszenia. Ten rodzaj otoczenia nie występuje dla zdecydowanej większości przedsiębiorstw, gdyż w dzisiejszych czasach działają one w warunkach nieustannej konkurencji, która charakteryzuje się zdecydowanie większą dynamiką [3].

O otoczeniu zmiennym mówi się natomiast w przypadku, gdy następują częste zmiany wyrobów lub usług, rozwiązań technologicznych czy preferencji klientów. Ponadto następują systematyczne zmiany dostawców, pojawiają się nowi konkurenci. Zmiany dotyczą także sytuacji ekonomicznej, politycznej i prawnej. W warunkach zmienności otoczenia przychodzi funkcjonować większości przedsiębiorstw w gospodarkach rynkowych. Wymaga ono obserwacji ze strony organizacji oraz umiejętnego, elastycznego dostosowywania się do aktualnie panujących warunków [2].

Otoczenie burzliwe (turbulentnego) charakteryzuje się natomiast ciągłymi zmianami wyrobów bądź usług, stałymi zmianami konkurencji oraz bardzo intensywnym rozwojem technologicznym. Może ono dotyczyć również sytuacji zasadniczych przemian państwowych czy kryzysu ekonomicznego, gdzie organizacje nie są w stanie przewidzieć ani kierunku ani intensywności zmian poszczególnych elementów otoczenia, które silnie wpływają na możliwości rozwoju organizacji. W przypadku otoczenia burzliwego od organizacji wymagana jest szczególna elastyczność, innowacyjność oraz umiejętność podejmowania trudnych decyzji w bardzo krótkim czasie.

### 3. Wpływ zmienności otoczenia na funkcjonowanie przedsiębiorstw

Tematyka zmienności otoczenia nie jest aktualnie, powszechnie zgłębianą przez literaturę przedmiotu. Warto zauważyć dwa zasadnicze wymiary zachodzących w otoczeniu zmian, które nie zostały do tej pory szerzej opisane.

Pierwszy z wymiarów odnosi się do przebiegu owej zmienności. Możemy wyróżnić tutaj zmiany mające charakter nagły bądź narastający. **Zmiany nagłe** są trudne bądź wręcz niemożliwe do przewidzenia i zwykle nie mają większego związku z wcześniejszymi przekształceniami otoczenia. Od organizacji w takich przypadkach wymagana jest duża elastyczność i umiejętność szybkiego reagowania, aby dostosować się do nowych warunków. Do przykładów tego typu zmian możemy zaliczyć np.: pojawienie się nowych konkurentów, bankructwo klienta, pojawienie się nowej technologii, zmiany w prawie (nowe stawki podatkowe, dodatkowe podatki lub opłaty itp.), embarga związane z aktualną sytuacją międzynarodową itd. **Zmiany narastające** natomiast, są związane z pewnymi panującymi w danym momencie trendami. Są one możliwe do przewidzenia, a organizacje mają więcej czasu i możliwości, aby się do nich dostosować. Do przykładów tego typu zmian możemy zaliczyć np.: panujące trendy cenowe, preferencje klientów, popularyzacja technologii czy zmiany wielkości sprzedaży na poszczególnych rynkach.

Drugi ze wspomnianych wymiarów dotyczy sposobu wpływu zachodzących zmian na funkcjonowanie przedsiębiorstwa. Mogą one odnosić się do bieżącego funkcjonowania organizacji lub do istoty działalności.

**Zmiany odnoszące się do bieżącego funkcjonowania przedsiębiorstwa** nie podważają zasadności działania danej firmy, lecz jedynie zmieniają jej warunki.. Do przykładów tego typu zmian należą zmiany cen, podatków i innych opłat, zmiany w prawie pracy, embarga związane z sytuacją międzynarodową, otwieranie się owych rynków zbytu itp. Jak widać mogą one mieć charakter pozytywny lub negatywny. Przedsiębiorcy muszą do maksimum wykorzystywać wszystkie szanse które płyną z otoczenia, a jednocześnie minimalizować wpływ zagrożeń na prowadzone przez nich organizacje. Natomiast **zmiany odnoszące się do istoty działalności** stawiają przed przedsiębiorcami duży znak zapytania czy w aktualnej formie ich działalność będzie zasadna w przyszłości. Do tego typu zmian możemy zaliczyć pojawianie się nowych technologii, nowych produktów, zmiany preferencji klientów itp.

	Odnoszące się do bieżącego funkcjonowania przedsiębiorstwa	Odnoszące się do istoty działalności
Zmiany nagłe	<b>A</b>	<b>B</b>
Zmiany narastające	<b>C</b>	<b>D</b>

Rysunek 13 Grupy zmian otoczenia  
Źródło: opracowanie własne

Zestawienie dwóch omówionych wyżej wymiarów daje cztery grupy zachodzących zmian (rysunek 2). Dla każdej z grup zostaną podane przykłady zarówno pozytywnego jak i negatywnego ich wpływu na funkcjonowanie przedsiębiorstw.

**Grupa A** to zmiany nagłe odnoszące się do bieżącego funkcjonowania przedsiębiorstwa.

• **Przykłady**

W połowie 2014 roku władze Federacji Rosyjskiej nałożyły embargo na import polskich owoców i warzyw, co postawiło w bardzo trudnej sytuacji wielu polskich sadowników, którzy znaczny procent swoich towarów wysyłali za wschodnią granicę. Musieli oni w pośpiechu szukać nowego rynku zbytu na swoje produkty oraz korzystać ze specjalnego programu pomocowego UE. Niemieckie władze z dniem 1 stycznia 2015 ustaliły nowe prawo dotyczące płacy minimalnej, na mocy którego, polscy przedsiębiorcy zobligowani są płacić swoim kierowcom przejeżdżającym przez teren Niemiec niemiecką stawkę godzinową. Wielu przedsiębiorców ograniczyło wykonywanie swoich usług na terytorium Niemiec do czasu zawieszenia egzekwowania tego prawa. Powyższe przypadki pokazują jedynie głośnie, negatywne sprawy, które pojawiły się w przeciągu ostatnich kilku miesięcy. Do grupy tej zaliczają się jednak przede wszystkim mniej spektakularne wydarzenia o charakterze zarówno pozytywnym, jak i negatywnym dla organizacji. Zaliczają się tutaj takie sytuacje jak np. pojawienie się nowego dostawcy, pojawienie się nowej technologii usprawniającej prowadzoną działalność, zmiana stawki podatku VAT itp.

**Grupa B** zawiera zmiany nagłe odnoszące się do istoty działalności przedsiębiorstwa

- **Przykład**

Kiedy w 2007 roku firma Apple zaprezentowała pierwszy model iPhone'a cała branża producentów telefonów komórkowych stanęła przed dużym dylematem. Zadawali sobie oni wówczas pytanie czy tego typu wielozadaniowe telefony komórkowe zdominują ten rynek na kolejne lata czy ludzie będą wierni klasycznemu podejściu do telefonu, jako urządzeniu jedynie do dzwonienia i wysyłania wiadomości. Stojące przed tym dylematem dwie bardzo dobrze znane marki - Nokia oraz Samsung zdecydowały się na radykalnie odmienne działania. Nokia, jako ówczesny lider branży telefonów komórkowych, uznała, że swoją czołową pozycję na rynku uzyskała dzięki tradycyjnemu podejściu i będą im wierni. Samsung - firma w owym czasie marginalna na rynku telefonów komórkowych - zdecydowała się rozwijać ideę zaproponowaną przez firmę z Cupertino. Jak się okazało, rynek smartfonów rósł w oszałamiającym tempie. Kiedy Nokia zdała sobie z tego sprawę było już za późno. Rynek został już zdominowany przez Apple i Samsunga, a Nokia nigdy nie stała się na nim istotnym graczem. Po latach przynoszenia ogromnych strat Nokia została przejęta przez Microsoft i tym samym, ta kultowa swego czasu marka, przestała istnieć.

**Grupa C** to zmiany narastające odnoszące się do bieżącego funkcjonowania firmy

- **Przykłady**

W przypadku tej grupy możemy mówić o szeregu zmian opartych na pewnym trendzie. Przez wiele lat świat miał do czynienia z systematycznym wzrostem cen ropy naftowej, co przekładało się na ceny paliwa na stacjach benzynowych. Przedsiębiorcy prowadzący działalność opartą na samochodach (firmy transportowe, taksówkarze, przedsiębiorstwa zajmujące się wywozem odpadów itp.), planując swoje wydatki musieli liczyć się z faktem, iż systematycznie koszty zakupu paliwa będą im wzrastać. W latach 90' i samym początku XXI wieku, na rynku producentów telefonów komórkowych panował trend miniaturyzacji. Klienci oczekiwali coraz to mniejszych aparatów, co było spowodowane dużymi rozmiarami pierwszych „komórek”. Aby utrzymać sprzedaż na wysokim poziomie producenci systematycznie zmniejszali wymiary produkowanych wyrobów. Aktualnie obserwujemy na tym rynku takie trendy jak np. stałe zwiększanie mocy obliczeniowej telefonów czy ulepszanie zainstalowanych w nich aparatów fotograficznych.

**Grupa D** zawiera zmiany narastające odnoszące się do istoty działalności przedsiębiorstwa

- **Przykład**

Idealnym przykładem obrazującym tę grupę jest Poczta Polska. Przez całe lata z usług tego przedsiębiorstwa korzystały miliony Polaków, wysyłając za jego pośrednictwem kartki pocztowe, listy i przesyłki oraz opłacając rachunki. Rozwój i popularyzacja wielu nowych technologii sprawił, że firmie tej pojawiła się cicha konkurencja. Cicha, ponieważ zaspokajała ona te same potrzeby odbiorców, w zupełnie odmienny sposób. Rozwój telefonii komórkowej sprawił, iż ludzie zamiast pocztówek z wakacji, zaczęli wysyłać MMS-y. Rozwój Internetu doprowadził do tego, że zamiast listów ludzie piszą e-maile. W obu przypadkach odbiorca otrzymuje przesłane treści natychmiastowo, a nie po kilku dniach jak to ma miejsce w przypadku Poczty Polskiej. Rozwój bankowości internetowej sprawił natomiast, że każdy może opłacić swoje rachunki nie wychodząc z domu, unikając przy tym konieczności zapłacenia Poczcie prowizji. Dostępność wspomnianych technologii narastała przez wiele lat, dając Poczcie Polskiej możliwość zareagowania i korekty profilu działalności. Przedsiębiorstwo to mogło korzystać z niemieckich wzorców, gdzie Deutsche Post widząc panujące trendy, zdecydowało się na przejęcie firmy kurierskiej DHL. Niestety przez wiele nie nastąpiły żadne konkretne działania i firma ta aktualnie znajduje się w trudnej sytuacji.

#### 4. Podsumowanie

Przeprowadzone obserwacje nie pozwalają jednoznacznie stwierdzić czy zmiany zachodzące w otoczeniu będą dla przedsiębiorców szansą czy zagrożeniem. Jak pokazują zaprezentowane przykłady zmienność otoczenia sama w sobie nie jest jednoznacznym pojęciem. Zarówno charakter, jak i dynamika owych zmian bardzo

różnicuje ich wpływ na funkcjonowanie organizacji. Niektóre zmiany, głównie te, odnoszące się do bieżącej działalności jak np. zmiany cen, pozwalają jednoznacznie określić, czy mówimy o zmianie pozytywnej czy negatywnej. Sytuacja nie jest już tak prosta, w przypadku zmian odnoszących się do istoty działalności, gdyż w momencie podejmowania strategicznych decyzji, wymagane jest tutaj przewidywanie i prognozowanie jak sytuacja będzie wyglądała za kilka lat.

Warto jednak zauważyć prawidłowość, że dobrze zarządzane, silne wewnętrznie i odpowiednio elastyczne organizacje będą w stanie maksymalnie wykorzystywać szanse oraz przezwyciężać wszelkie zagrożenia płynące z otoczenia i tym samym budować przewagę konkurencyjną nad innymi przedsiębiorstwami. Przykład Nokii pokazuje dodatkowo, iż nawet firmy będące liderami w swoich dziedzinach, również powinny z uwagą śledzić wszelkie zmiany zachodzące w otoczeniu i szybko podejmować decyzje. Każde niedocenienie wagi nadszarpniętych zmian może spowodować bardzo szybkie pogorszenie się sytuacji i zaprzepaszczenie wielu lat pracy na prestiż i pozycję firmy.

## Literatura

- [1] Bendkowski J., Bendkowski J., *Praktyczne zarządzanie organizacjami kompetencje menadżerskie*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2008
- [2] Fiks A., *Charakterystyka otoczenia przedsiębiorstwa jako element zarządzania projektami inwestycyjnymi*, [online] [dostęp 2 lutego 2015], dostępny w Internecie: [http://www.almamer.pl/materialy\\_dydaktyczne/Turystyka\\_i\\_Rekreacja/Zarzadzanie-projektami-inwestycyjnymi-w-turystyce\\_Fiks.pdf](http://www.almamer.pl/materialy_dydaktyczne/Turystyka_i_Rekreacja/Zarzadzanie-projektami-inwestycyjnymi-w-turystyce_Fiks.pdf)
- [3] Filipczuk J., *Zarządzanie strategiczne*, Instytut Samorządności i Przedsiębiorczości, Warszawa 2003
- [4] Griffin R.W., *Podstawy zarządzania organizacjami*, PWN, Warszawa 2002
- [5] Kosińska E. (red.), *Marketing międzynarodowy. Zarys problematyki*, PWE, Warszawa 2008
- [6] Matejun M., Nowicki M., *Organizacja w otoczeniu - od analizy otoczenia do dynamicznej lokalizacji*, [w:] Adamik A. (red.), *Nauka o organizacji. Ujęcie dynamiczne*, Oficyna a Wolters Kluwer business, Warszawa 2013, s. 152-221.
- [7] Stoner J.A.F., Freeman R.E., Gilbert Jr D.R., *Kierowanie*, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa 2001
- [8] Urbanowska - Sojkin E., *Zarządzanie strategiczne przedsiębiorstwem*, PWE, Warszawa 2007
- [9] Webber R. A., *Podstawy zarządzania organizacjami*, PWN, Warszawa 1996



## WPLYW PARAMETRÓW WALCOWANIA Z POOSIOWYM RUCHEM WALCÓW NA ROZDROBNIENIE STRUKTURY STOPU CuCr

Autor/Autorzy: Anna Urbańczyk-Gucwa

Opiekun naukowy: dr. hab. inż. Kinga Rodak

Instytut Nauki o Materiałach

Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii

Politechnika Śląska

e-mail: Anna.Urbanczyk-Gucwa@polsl.pl

Praca realizowana w ramach projektu UMO-2013/09/B/ST8/01695

**Słowa Kluczowe:** intensywne odkształcenia plastyczne, struktura nano- i ultra drobnoziarnista, STEM, stop CuCr, mikrotwardość

### **Streszczenie:**

Artykuł miał na celu przeanalizowanie zmian mikrostruktury i twardości w stopie Cu-0,8Cr po zastosowaniu intensywnego odkształcania plastycznego SPD realizowanego za pomocą metody walcowania z poosiowym ruchem walców. Odkształcenie realizowano poprzez zastosowanie trzech różnych prędkości walcowania 1 obr./min, 2 obr./min, 3 obr./min. W wyniku odkształcania uzyskano strukturę drobnoziarnistą. Prędkość odkształcania wpływała na stopień rozdrobnienia struktury.

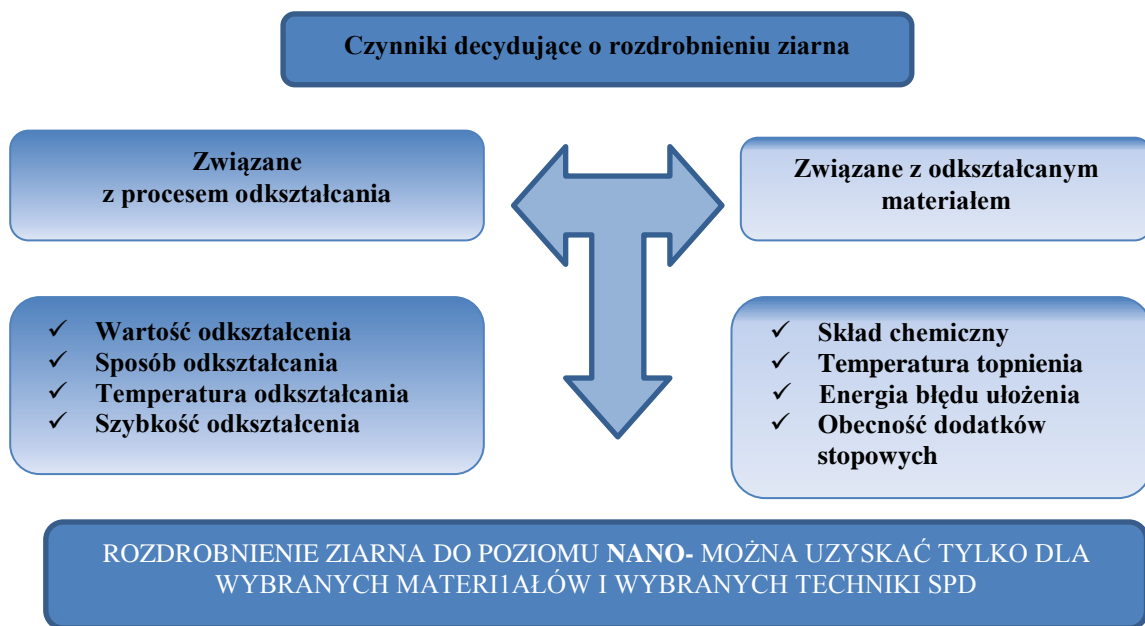
### **EFFECT OF ROLLING PARAMETERS WITH AXIAL MOVEMENT OF ROLLS ON REFINEMENT OF STRUCTURE CuCr ALLOY**

**keywords:** severe plastic deformation, nano-structured and ultra-fine grained, STEM, CuCr alloy, microhardness



## WSTĘP

Zastosowanie metod dużych odkształceń plastycznych (SPD- ang. Severe Plastic Deformation) ma na celu rozdrobnienie ziarna do poziomu nano i ultra drobnoziarnistego. Wraz ze zmniejszeniem średnicy ziarna zwiększa się wytrzymałość materiału [1]. Czynniki decydujące o rozdrobnieniu ziarna są złożone w sensie sterowania mikrostrukturą, która decyduje o właściwościach odkształcanych materiałów. Złożoność ta wynika z warunków prowadzenia procesów odkształcania, w skład których wchodzi czynniki takie jak: wartość odkształcenia, sposób odkształcania, temperatura odkształcania i szybkość, a także z rodzajów zastosowanego materiału: jego składu chemicznego, temperatury topnienia, energii błędu ułożenia oraz obecności dodatków stopowych (rys.1).



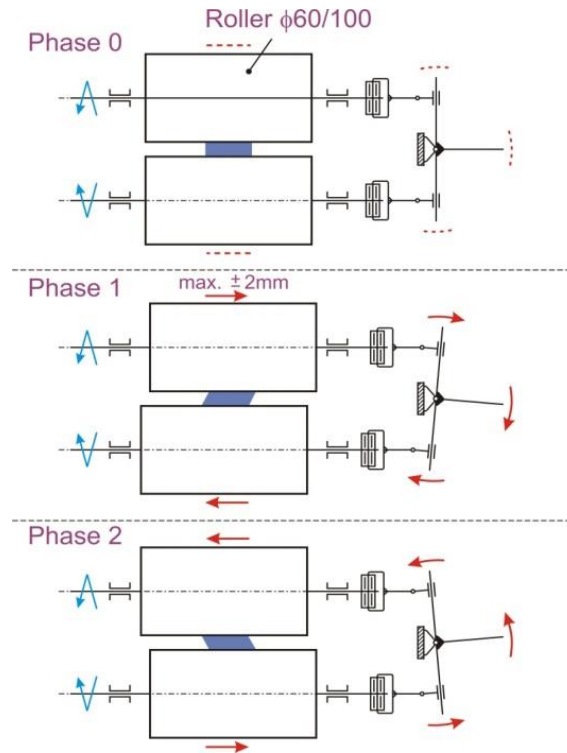
Rys. 1. Wpływ czynników na rozdrobnienie struktury

Do procesów SPD zaliczamy:

- wyciskanie przez matryce kątową (ang. Equal Channel Angular Pressing –ECAP),
- ciągnięcie przez matrycę kątową (Equal Channel Angular Drawing- ECAD),
- skręcanie w warunkach wysokiego ciśnienia (High Pressure Torsion-HPT),
- walcowanie pakietowe (Accumulative Roll bonding –ARB),
- wielokrotne przeginanie i prostowanie ( Repetitive Corrugation and Strengthening- RCS),
- cykliczne wyciskanie i ściskanie (Cyclic Extrusion Compression – CEC),
- wieloosiowego ściskania (Multiaxial Forming –MF)
- oraz walcowanie z poosiowym ruchem walców (Rolling with Cyclic Movements of Rolls)

(opracowane na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej), które pozwala na uzyskanie dużych odkształceń plastycznych.

Zmiana parametrów walcowania z poosiowym ruchem walców wpływa na rozdrobnienie ziarna stopu CuCr. W procesie tym zmiana drogi odkształcania jest wywołana poprzez nadanie walcom roboczym, oprócz konwencjonalnego ruchu obrotowego, cyklicznego ruchu w kierunku poprzecznym do kierunku walcowania. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie wielokrotnie większego odkształcenia materiału w porównaniu do procesu walcowania kowalencyjnego. Dzięki doborowi odpowiednich parametrów walcowania tj. gniotu względnego  $\varepsilon_h$ , prędkości obrotowej  $v$ , częstotliwości ruchu poosiowego walców  $f$  oraz amplitudy przemieszczenia poprzecznego walców  $A$ , mogą zostać zapewnione odpowiednie warunki do uzyskania dużych odkształceń plastycznych. Schemat walcowania z poosiowym ruchem walców przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat procesu walcowania z poosiowym ruchem walców

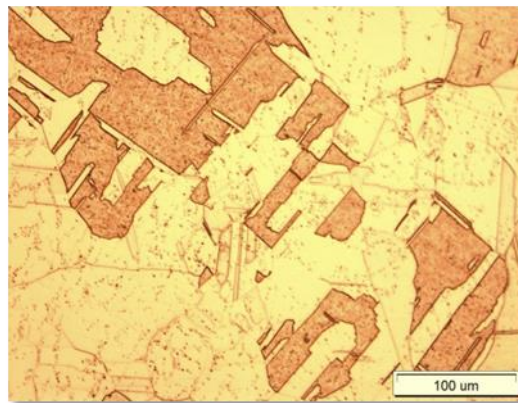
Metoda ta została zastosowana do odkształcenia stopów CuCr utwardzanych wydzieleniowo. Wpływ obecności wydzielen drugiej fazy na mechanizm odkształcenia był przedmiotem licznych badań [2-4]. Koncentrowano jednak uwagę na niewielkich odkształceniach, lub odkształceniach realizowanych metodami konwencjonalnego odkształcenia. Tymczasem nowym aspektem w podejściu do tych zagadnień może być rozdrobnienie ziarna do skali nano- i ultra drobnoziarnistej z wykorzystaniem procesów odkształcenia SPD w połączeniu z procesami ich obróbki cieplnej. Możliwość kontrolowania właściwości mechanicznych i użytkowych zależy w znacznym stopniu od znajomości mechanizmów oddziaływania umocnienia wydzieleniowego na proces umacniania odkształceniowego jak również oddziaływanie mechanizmów odkształcenia na proces wydzielania [2]. Umocnienie wydzieleniowe jest najczęściej uzyskiwane na drodze zabiegów przesycań i starzenia lub jest indukowane odkształceniem.

Stopy CuCr cechują się wysoką konduktywnością elektryczną. Jednakże wymagają szczególnej staranności technologicznej. Stopy miedzi utwardzane cząsteczkami chromu, należą do grupy stopów o stosunkowo niewielkim efekcie utwardzania wydzieleniowego [5]. We wczesnych stadiach rozpadu roztworu przesyconego posiadają strukturę typu A1, niezależnie od tego czy jest to struktura równowagowa dla danego stopu i danej temperatury starzenia. Cząstki te są koherentne z osnową, sferyczne o niewielkim stopniu niedopasowania do sieci. Wydzielenia te po starzeniu przy wyższej temperaturze i w dłuższym czasie posiadają formę pręcików a ich struktura przekształca się w A2. W literaturze przedmiotu jest niewiele informacji na temat jakie procesy zachodzą w strukturze stopów CuCr po zastosowaniu zmiennych procesów obróbki cieplnej i dużego odkształcenia realizowanego za pomocą technik SPD. Dlatego w prezentowanej pracy podjęto próbę analizy strukturalnej stopu CuCr z wykorzystaniem nowej metody walcowania z poosiowym ruchem walców.

## MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Materiałem wyjściowym do badań był stop Cu-0,8Cr w postaci płaskowników poddany uprzednio odlewaniu i przeróbce plastycznej. Płaskowniki o wymiarach 8x8mm i 8x5mm poddano przesycań w piecu próżniowym indukcyjnym w temp. 1000°C przez 1 godzinę a następnie chłodzono w wodzie. Mikrotwardość stopu w stanie wyjściowym wyniosła 55 HV1.

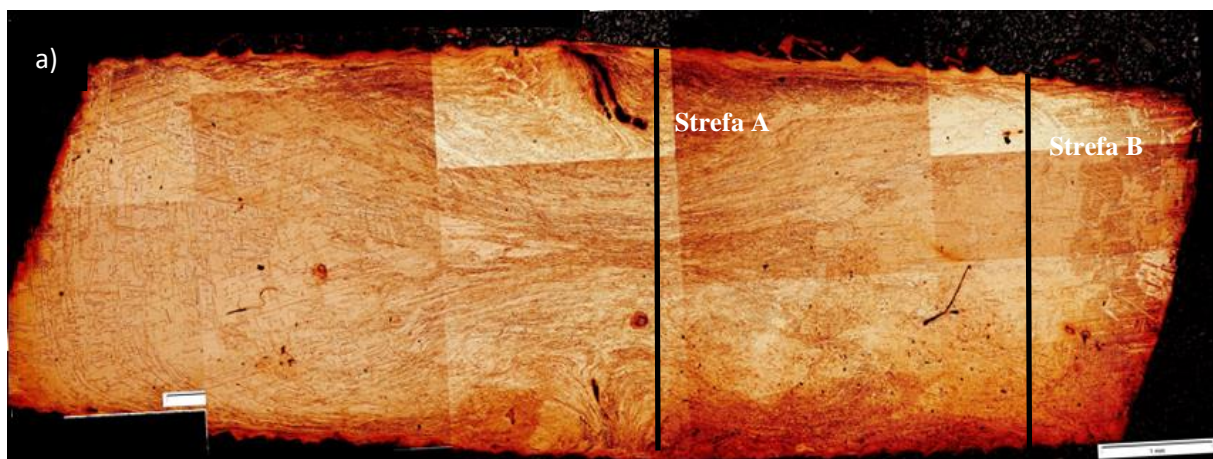
Walcowanie z poosiowym ruchem walców stopu Cu-0,8Cr przeprowadzono za pomocą walcarki laboratoryjnej. Prędkość walcowania wynosiła: 1 obr./min, 2 obr./min, 3 obr./min. Amplituda wychyleń walców (const.)  $A=0,9$  mm, częstotliwość ruchu poosiowego walców (const.)  $f=1$ Hz, gniot względny całkowity (const.)  $\epsilon_n = 50\%$ . Pomiar twardości stopu Cu-0,8Cr został dokonany za pomocą wglębniaka Vickersa przy użyciu twardościomierza Zwick Materials Testing, sprzężonego z mikroskopem świetlnym. Pomiary twardości zostały wykonane przy obciążeniu 1kg w środku i na bokach próbki. Strukturę stopu Cu-0,8Cr analizowano za pomocą świetlnego mikroskopu firmy Olympus HX51 oraz skaningowego transmisyjnego mikroskopu elektronowego firmy Hitachi HD-2300A. Cienkie folie do badań przygotowano ze zglądu poprzecznego ze środka próbki. Materiał w stanie wyjściowym cechuje się występowaniem równoosiowych, zbliżnionych wydzieleni Cr, które nie uległy rozpuszczeniu w procesie przesycania (rys.3).



Rys. 3. Mikrostruktura stopu Cu-0,8Cr po przesycaniu w temperaturze 1000°C/1h i chłodzeniu w wodzie

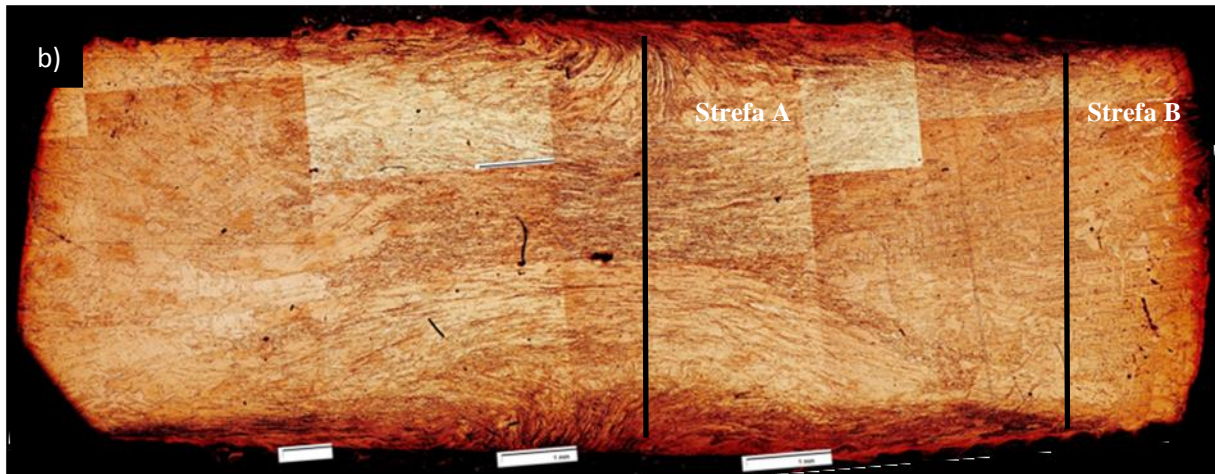
## WYNIKI BADAŃ

Przykładowe wyniki badań strukturalnych na przekrojach poprzecznych walcowanych próbek pokazano na rysunkach 4-6. Niezależnie od zastosowanej prędkości walcowania struktura charakteryzuje się niejednorodnym odkształceniem. Tworzy się charakterystyczny krzyż kucia, obserwowany często podczas walcowania materiałów w sposób konwencjonalny (rys. 4-5). W przypadku próbki odkształconej z prędkością 3 obr./min. efekt ten jest słabo widoczny. Materiał jest również intensywnie odkształcony w strefie bezpośredniego styku walców z próbką. Na obszarach mikroskopowych nie zauważa się wyraźnej beczkowatości, która towarzyszy procesom konwencjonalnego walcowania.

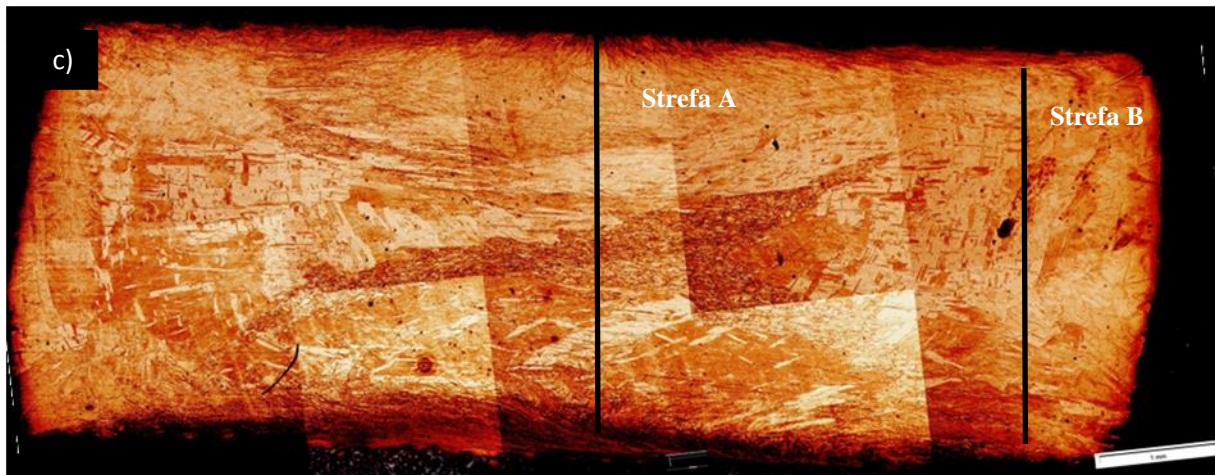


Rys. 4. Mikrostruktura stopu Cu-0,8Cr po walcowaniu z poosiowym ruchem walców z szybkością 1 obr./min. Powiększenie 50x



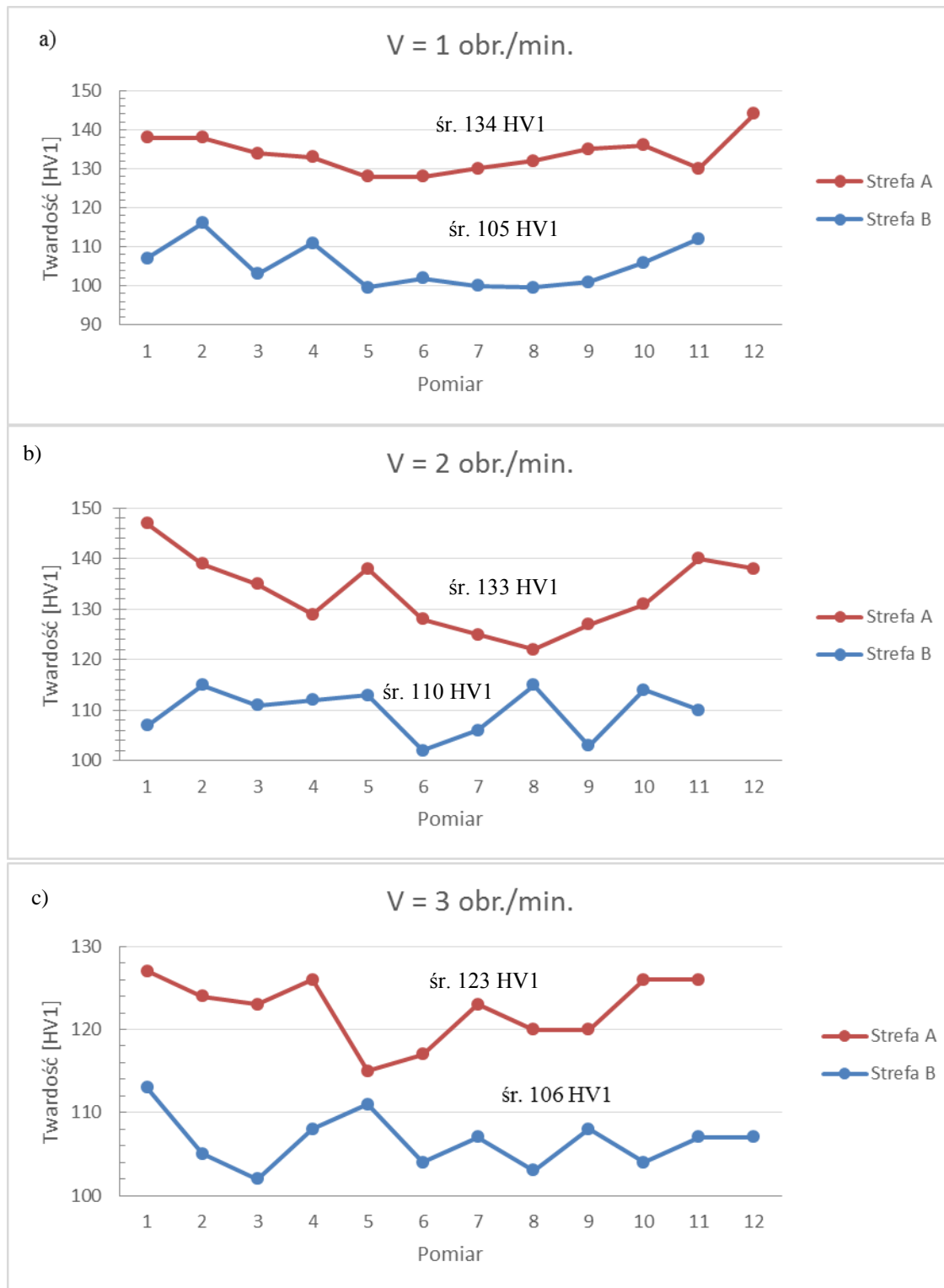


Rys. 5. Mikrostruktura stopu Cu-0,8Cr po walcowaniu z poosiowym ruchem walców z szybkością 2 obr./min. Powiększenie 50x



Rys. 6. Mikrostruktura stopu Cu-0,8Cr po walcowaniu z poosiowym ruchem walców z szybkością 3 obr./min. Powiększenie 50x

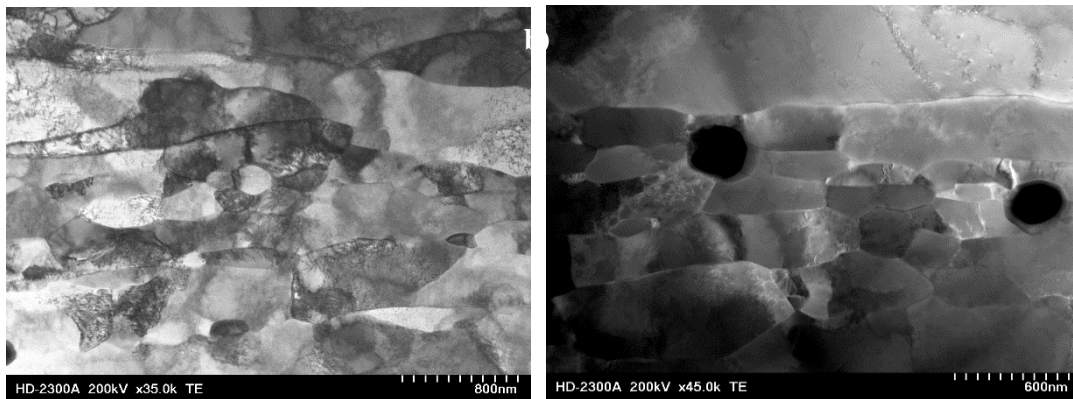
Zmiany twardości stopu Cu-0,8Cr pokazano na rysunku 7. Mikrotwardość stopu w stanie wyjściowym wynosiła 55HV1. W próbce walcowanej z prędkością 1 obr./min w strefie A średnia wartość twardości wynosi 134 HV1. W strefie B próbki twardość jest znacznie niższa wynosi 105HV1 (rys.7). Uzyskane wyniki dla stopu walcowanego z prędkością 2 obr./min. są zbliżone do próbki 1 walcowanej z prędkością 1 obr./min.. Najmniejszą twardość uzyskano dla próbki walcowanej z poosiowym ruchem walców z prędkością 3 obr./min. wynosiła ona: strefa A 124HV1, strefa B 106HV1.



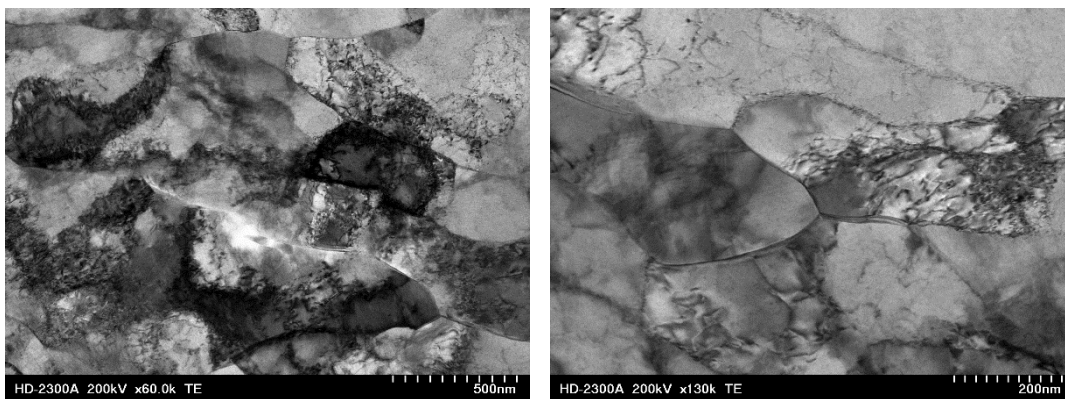
Rys. 7. Zmiany twardości stopu Cu-0,8Cr walcowanej z szybkością a) 1 obr./min, b) 2 obr./min, c) 3 obr./min.

Mikrostruktura stopu Cu-0,8Cr obserwowana przy użyciu elektronowego mikroskopu transmisyjnego skaningowego STEM pokazuje efekty rozdrobnienia struktury na rysunkach 8-10. Obserwuje się równoosiowe nowo powstałe ziarna, których średnica wynosi 100÷300 nm (rys.8,9). Walcowanie z poosiowym ruchem walców z prędkością 2 obr./min powoduje duże zdefektowanie struktury (rys. 9) oraz początek kształtowania się nowych ziarn. W próbce odkształconej z prędkością 3 obr./min dominuje pasmowa struktura typowa dla walcowania kowalencyjnego (rys. 10) a tylko w wybranych mikroobszarach widoczne są ziarna (rys. 10a).

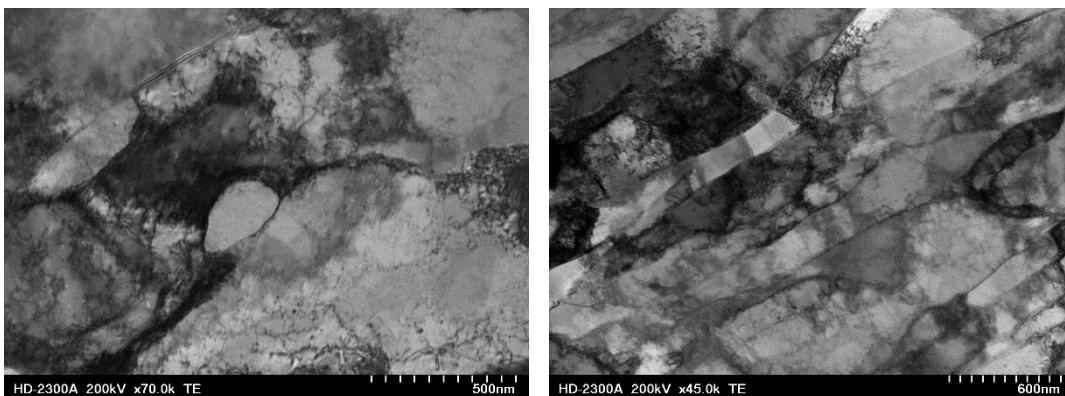




Rys. 8. Mikrostruktura stopu Cu-0,8Cr po walcowaniu z poosiowym ruchem walców z szybkością 1 obr./min.



Rys. 9. Mikrostruktura stopu Cu-0,8Cr po walcowaniu z poosiowym ruchem walców z szybkością 2 obr./min.



Rys. 10. Mikrostruktura stopu Cu-0,8Cr po walcowaniu z poosiowym ruchem walców z szybkością 3 obr./min.

## ANALIZA WYNIKÓW

Zastosowanie różnych prędkości walcowania z poosiowym ruchem walców stopu Cu-0,8Cr wpływa na zróżnicowanie struktury oraz różny rozkład twardości. Obserwacje próbek na mikroskopie LM, uwiarydliły wpływ intensywności odkształcenia. Duża intensywność odkształceń widoczna jest w mikrostrukturze stopu Cu-0,8Cr po zastosowaniu prędkości walcowania 1 i 2 obr./min. Po walcowaniu z prędkością 3 obr./min. intensywność odkształceń na przekrojach próbki są najmniej widoczne.

Dokonując pomiarów twardości na próbkach walcowanych z poosiowym ruchem walców przy różnych prędkościach walcowania, stwierdzono, że wraz ze wzrostem prędkości walcowania stopu Cu-0,8Cr maleje jego twardość (rys 7). Stop Cu-0,8Cr walcowany z najmniejszą prędkością wykazuje najwyższą twardość w strefie A w porównaniu z innymi próbkami.

Obserwacje na mikroskopie STEM uwidocznily ultra drobnoziarnistą strukturę (rys. 8). Dla próbki walcowanej z prędkością 1 obr./min występuje struktura rozdrobniona, tworzące się ziarna są równoosiowe i cechują się dużą dezorientacją o czym świadczy kontrast dyfrakcyjny. Natomiast w kolejnych próbkach, struktura wykazuje duże zdefektowanie (rys. 9) i typowe pasma odkształcenia (rys. 10).

## WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań i analizy wyników sformułowano następujące wnioski:

- 1 - Walcowanie z poosiowym ruchem walców stopu Cu-0,8Cr przyczynia się do powstania niejednorodności odkształcenia, która przejawia się zróżnicowaniem struktury na przekroju poprzecznym oraz zróżnicowaniem twardości. Zmiana parametrów walcowania powinna przyczynić się do ujednorodnienia struktury.
- 2 - W wyniku przeprowadzonego procesu odkształcania otrzymuje się ultra drobnoziarnistą strukturę. Prędkość odkształcania wpływa na stopień rozdrobnienia struktury.
- 3 - Planuje się przeprowadzić badania na poziomie wysokorozdzielczego mikroskopu elektronowego z wykorzystaniem techniki EBSD w celu uzyskania informacji na temat rozmiarów nowych ziaren oraz ich wzajemnej dezorientacji.

## LITERATURA

- [1] Kurzydłowski K., Lewandowska M.: Nanomateriały inżynierskie. Konstrukcyjne i funkcjonalne, Wyd. Nauk PWN, Warszawa 2010.
- [2] Rdzawski Z., Dybiec H., Richert M.: Niejednorodność odkształcania stopów Cu-Cr utwardzonych wydzieleniowo. Instytut Metali Nieżelaznych, Nr 3-4 (1988) s.21-27
- [3] Stobrawa J., Rdzawska Z., Głuchowski W., Malec W.: Microstructure evolution in CRCS processed strips of CuCrO,6 alloy. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 38 Issue 2, 2010 s.195-202
- [4] Kurzydłowski K.: Microstructural refinement and properties of metals processes by severe plastic deformation. Bulletin of the Polish Academy of sciences Vol. 52, No.4, 2004 s. 301-311.
- [5] Ryś J.; Rdzawski Z.; Sajdak R.; Tyczyński A.: Wpływ starzenia na twardość i przewodność miedzi chromowej. Rudy Metale 1979 R24 nr 5, s. 204-208



## ANALIZA TERMODYNAMICZNA W OCENIE PRZYDATNOŚCI WĘGLI ORTOKOKSOWYCH DO PROCESU KOKSOWANIA

Wojciech Urbańczyk <sup>a</sup>

Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Andrzej Mianowski

<sup>a</sup> Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii

Wydział Chemiczny

Politechnika Śląska

wojciech.urbanczyk@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** *proces koksowania, standardowa entalpia tworzenia, standardowa entalpia reakcji pirolizy, zapotrzebowanie ciepła do pirolizy, smoła koksownicza,*

### Streszczenie:

Proces koksowania jest najważniejszym procesem przetwórstwa chemicznego węgla kamiennego. W zależności od systemów technologicznych i szybkości ogrzewania uzyskuje się z odpowiednią wydajnością szereg produktów mających potencjalne zastosowania w różnych gałęziach przemysłu.

Przedstawiona w artykule analiza termodynamiczna oparta jest o cztery podstawowe wielkości termodynamiczne do których zaliczono: standardową entalpię tworzenia, standardową entalpię reakcji pirolizy, standardową entalpię substancji oraz zapotrzebowanie ciepła do pirolizy. Takie ujęcie analizy termodynamicznej pozwoliło na porównanie właściwości koksotwórczych węgli kamiennych zaliczanych do tego samego typu.

Istnieje szereg metod matematycznych pozwalających na obliczenie bilansu materiałowego procesu koksowania w zależności od szybkości prowadzenia procesu jak również temperatury końcowej. W artykule przedstawiono wyniki bilansu materiałowy procesu pirolizy czterech różnych węgli kamiennych dla trzech różnych szybkości ogrzewania ( $q = 5, 250, 1000, K/min$ ) odmiennie niż ma to miejsce w przemyśle gdzie  $q$  wynosi około 0,015 K/s. Z uzyskanych obliczeń wynika, że najlepszymi właściwościami koksotwórczymi charakteryzują się węgle 1 i 3.

### THERMODYNAMIC ANALYSIS IN THE ASSESSMENT OF THE COALS TYPE 35 TO COKING PROCESS

**keywords:** coking process, standard enthalpy of formations, standard enthalpy reaction of pyrolysis, demand heat for pyrolysis, tar

## Wprowadzenie

Proces koksowania, nazywany również pirolizą, jest najpopularniejszym procesem technologicznego przetwórstwa węgla. Oprócz głównego produktu, jakim jest koks, uzyskuje się szereg innych produktów, które potencjalnie mogą być wykorzystane jako surowce w przemyśle chemicznym. Ze względu na szybkość ogrzewania, proces koksowania podzielono na następujące warianty, K/s [1]:

- pirolizę wolną  $\ll 1$ ,
- pirolizę średniej szybkości 5-100,
- szybką 500 –  $10^5$ ,
- błyskawiczną  $>10^5$ .

W zależności od wybranego wariantu ogrzewania piroliza węgla ukierunkowana jest na osiągnięcie maksymalnej wydajności danego produktu. W przypadku pirolizy wolnej otrzymujemy maksymalną wydajność koksu, natomiast w pozostałych przypadkach warunki pozwalają na otrzymanie maksymalnej wydajności produktów lotnych. W warunkach przemysłowych szybkość procesu koksowania formalnie jest zależna od temperatury panującej w kanałach grzewczych jak również szerokości komory [2] ale bardzo ważnym czynnikiem jest również czas prowadzenia procesu.

Niezmiernie ważny jest dobór odpowiedniego surowca do procesu koksowania. Węgłe kamienne stosowane w pirolizie powinny charakteryzować się przejściem w stan plastyczny w temperaturze 350 – 500°C. Zgodnie z tą cechą w [2] wytypowano typy węgla o potencjalnych właściwościach koksotwórczych.

W ostatnim czasie pojawia się szereg publikacji, które ukazują problematykę nowej klasyfikacji technologicznej węgla w oparciu o podstawowe wielkości termodynamiczne do których zaliczamy: standardową entalpię tworzenia, standardową entalpię reakcji pirolizy, standardową entalpię substancji (entalpia fizyczna) oraz zapotrzebowanie ciepła do pirolizy. Wymienione wielkości dostarczają informacji dotyczących charakteru przemian chemicznych zachodzących w trakcie trwania procesu. Kolejnym elementem poznawczym stają się poniesione nakłady energetyczne w tymże procesie. Jest to kluczowy element w przypadku opłacalności pirolizy w oparciu o dany węgiel. Niestety do dnia dzisiejszego nie pojawiła się jednolita metoda wyznaczania tych wielkości, co stwarza dodatkowe problemy.

## Podstawowe definicje

Standardowa entalpia tworzenia, zwana również ciepłem tworzenia zgodnie z definicją określana jest jako „*ciepłem syntezy jednego mola substancji w stanie standardowym, w warunkach ustalonej temperatury i ustalonego ciśnienia, z prostych (pierwiastkowych) substancji czystych występujących w trwałych odmianach alotropowych w warunkach syntezy [3].*” Ze względu na fakt, że węgiel jest złożoną substancją chemiczną o niepoznanej dokładnie strukturze oraz wiązań chemicznych do obliczenia standardowej entalpii tworzenia stosuje się metodę pośrednią. Istotą tego postępowania jest wyznaczenie standardowej entalpii reakcji spalania węgla. Standardową entalpię tworzenia dla węgla kamiennego można obliczyć posługując się wzorem wprowadzonym przez Ściężko [4].

$$\Delta_f H^0 = \Delta_c H^0 [1 - f(\Theta)], \text{ kJ/kg} \quad (1)$$

Standardową entalpię reakcji pirolizy określa się jako: „*różnicę pomiędzy entalpiami produktów i substratów w warunkach standardowych [1].*” Obliczenia dokonuje się zgodnie z równaniem (2). Wielkość ta pozwala oszacować efekt cieplny procesu koksowania [1, 4].

$$\Delta_p H^0 = \sum [w_i * \Delta_f H_i^0] - \Delta_f H_w^0, \text{ kJ/kg} \quad (2)$$



Standardowe entalpie substratu i produktów procesu pirolizy można obliczyć zgodnie z równaniem (3). W przypadku substratu, czyli węgla kamiennego średnie ciepło molowe jest wielkością obliczoną jako średnia ważona ciepła właściwego popiołu, części lotnych pierwotnych i wtórnych oraz węgla związanego ( $C_{fix}$ ). Odpowiednie korelacje opisujące ciepła właściwe substancji tworzących węgiel przedstawione są na równaniach (4 – 8) [1, 4].

$$\Delta H^0 = \Delta_f H^0 + \int_{T_0}^T C_p dT, \text{ kJ/kg} \quad (3)$$

$$\bar{C}_{p, w} = x_{V_1} \bar{C}_{p_{V_1}} + x_{V_2} \bar{C}_{p_{V_2}} + x_{C_{fix}} \bar{C}_{p_{C_{fix}}} + x_{pop} \bar{C}_{p_{pop}}, \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)} \quad (4)$$

$$\bar{C}_{p_{pop}} = 0,18 + 1,4 \cdot 10^{-4} \cdot t_w, \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)} \quad (5)$$

$$\bar{C}_{p_{C_{fix}}} = 0,165 + 6,8 \cdot 10^{-4} \cdot t_w - 4,2 \cdot 10^{-7} \cdot t_w^2, \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)} \quad (6)$$

$$\bar{C}_{p_{V_1}} = 0,395 + 8,1 \cdot 10^{-4} \cdot t_w, \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)} \quad (7)$$

$$\bar{C}_{p_{V_2}} = 0,71 + 6,1 \cdot 10^{-4} \cdot t_w, \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)} \quad (8)$$

Zapotrzebowanie ciepła do pirolizy zgodnie z definicją określa się jako: „ilość ciepła jaką należy doprowadzić do 1 kg węgla, aby uzyskać produkt stały i składniki lotne, a każdy z nich jest ogrzewany do temperatury przy której opuszcza układ reakcyjny [1].” Wielkość tę oblicza się ze wzoru (9). Na uwagę zasługuje fakt, że wielkość ta nie uwzględnia strat ciepła aparatury procesowej.

$$Q_p = \sum [w_i \cdot \Delta H_i] - \Delta H^w, \text{ kJ/kg} \quad (9)$$

### Cel pracy

Podstawowym celem pracy jest obliczenie standardowej entalpii tworzenia wg (1), standardowej entalpii reakcji pirolizy wg (2), standardowej entalpii substancji wg (3) oraz zapotrzebowanie ciepła do pirolizy wg (9). Pozwoli to na próbę stworzenia klasyfikacji technologicznej węgla, która wyodrębni węgle, zaliczane do tego samego typu, o pożądanym właściwościach koksotwórczych.

Analizę przeprowadzono dla czterech węgla kamiennych zaliczanych do typu 35, których analiza elementarna została przedstawiona w tabeli 1. W pracy podjęto również próbę analizy smoły koksowniczej i benzolu koksowniczego w oparciu o entalpię tworzenia. Ze względu na skomplikowany skład tych mieszanin opracowano trzy koncepcje składu smoły koksowniczej i dwie koncepcje składu benzolu koksowniczego co jest nowatorskim podejściem do problemu obliczenia standardowej entalpii tworzenia tych związków.

Tabela 1. Analiza elementarna węgla kamiennych [4]

Zawartość, % mas.								
węgiel kamienny	wilgość	popiół	części lotne	węgiel	wodór	azot	siarka całkowita	Tlen (diff)
	W <sup>a</sup>	A <sup>a</sup>	V <sup>a</sup>	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	S <sub>c</sub> <sup>a</sup>	O <sup>a</sup>
1	0,8	7,3	22,5	83,01	4,44	1,24	0,55	2,66
2	0,8	6,6	20,9	84,26	4,34	1,23	0,33	2,44
3	1,0	8,0	23,4	81,69	4,47	1,38	0,46	3,00
4	1,1	6,9	26,2	81,97	4,68	1,39	0,66	3,30



### Metodyka obliczeń

Bilans materiałowy procesu pirolizy przeprowadzono dla substratów przedstawionych w tabeli 1. Przyjęto trzy szybkości ogrzewania wsadu węglowego:  $q_1 = 5$  K/min,  $q_2 = 250$  K/min i  $q_3 = 1000$  K/min. Ponadto w celu uzyskania pełnej charakterystyki procesu koksowania bilanse materiałowe zostały obliczone z krokiem temperaturowym wynoszącym  $\Delta T = 100$ .

Bilans materiałowy procesu koksowania przedstawiony za pomocą wzoru (10), można uzyskać za pomocą trzech głównych równań bilansowych. Równanie (11) pozwala obliczyć wydajności poszczególnych składników części lotnych. Równanie (12) określa maksymalną wydajność smoły koksowniczej, natomiast równanie (13) wydajność karbonizatu – koksu.

$$\sum V_i + S_m + K = 1 \quad (10)$$

$$V_i = V_{0,i}^{daf} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{1}{q} A_i \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_i}{R \cdot T}\right) dT\right] \right\} \quad (11)$$

$$S_m = V - \sum_i V_i \quad (12)$$

$$K = 1 - V \quad (13)$$

Zgodnie z prezentowaną metodyką obliczenia bilansu materiałowego procesu koksowania, a dokładniej dostępności równań, które pozwolą na jego określenie, do substancji tworzących części lotne zaliczono:  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ , benzol koksowniczy, węglowodory alifatyczne,  $CH_4$ ,  $H_2$  [4].

Standardową entalpię tworzenia węgla kamiennego i koksu obliczono zgodnie z równaniem (1). W przypadku pozostałych produktów procesu pirolizy wykorzystano standardowe entalpie spalania tych związków i prawo Hessa. Zgodnie z wzorem (1) w celu wyznaczenia standardowej entalpii tworzenia węgla i koksu należy wyznaczyć standardową entalpię reakcji spalania, którą można wyznaczyć za pomocą wzorów (14, 15).

$$\Delta_c H^0 = -327,633 * C^{daf} - 1417,892 * H^{daf} - 92,768 * S^{daf}, \text{ kJ/kg} \quad (14)$$

$$\Delta_c H^0 = \frac{-Q_s}{f(\theta)}, \text{ kJ/kg} \quad (15)$$

Występujące we wzorze (15) ciepło spalania,  $Q_s$ , obliczono korzystając z zależności Dulonga, D'Huatra, Seylera, Gumza, Boie, Dulong-Berthelota, VDI według Ochęduszki, Chinniwała oraz korelacji Strache i Lanta, Steuera i IGT [4]. Natomiast funkcję korygującą entalpię reakcji spalania danej substancji,  $f(\theta)$ , korzystając ze wzorów (16, 17). W tabeli 2 przedstawiono wartość współczynników występujących w równaniach.

- przy zawartości tlenu powyżej 0,3%

$$f(\theta) = b_1 \ln(\theta) + b_2 \theta^{0,75} + b_3 \quad (16)$$

- przy zawartości tlenu poniżej 20%

$$f(\theta) = 1 + a_1 \theta + a_2 \theta^2 + a_3 \theta^3 + a_4 \theta^4 \quad (17)$$

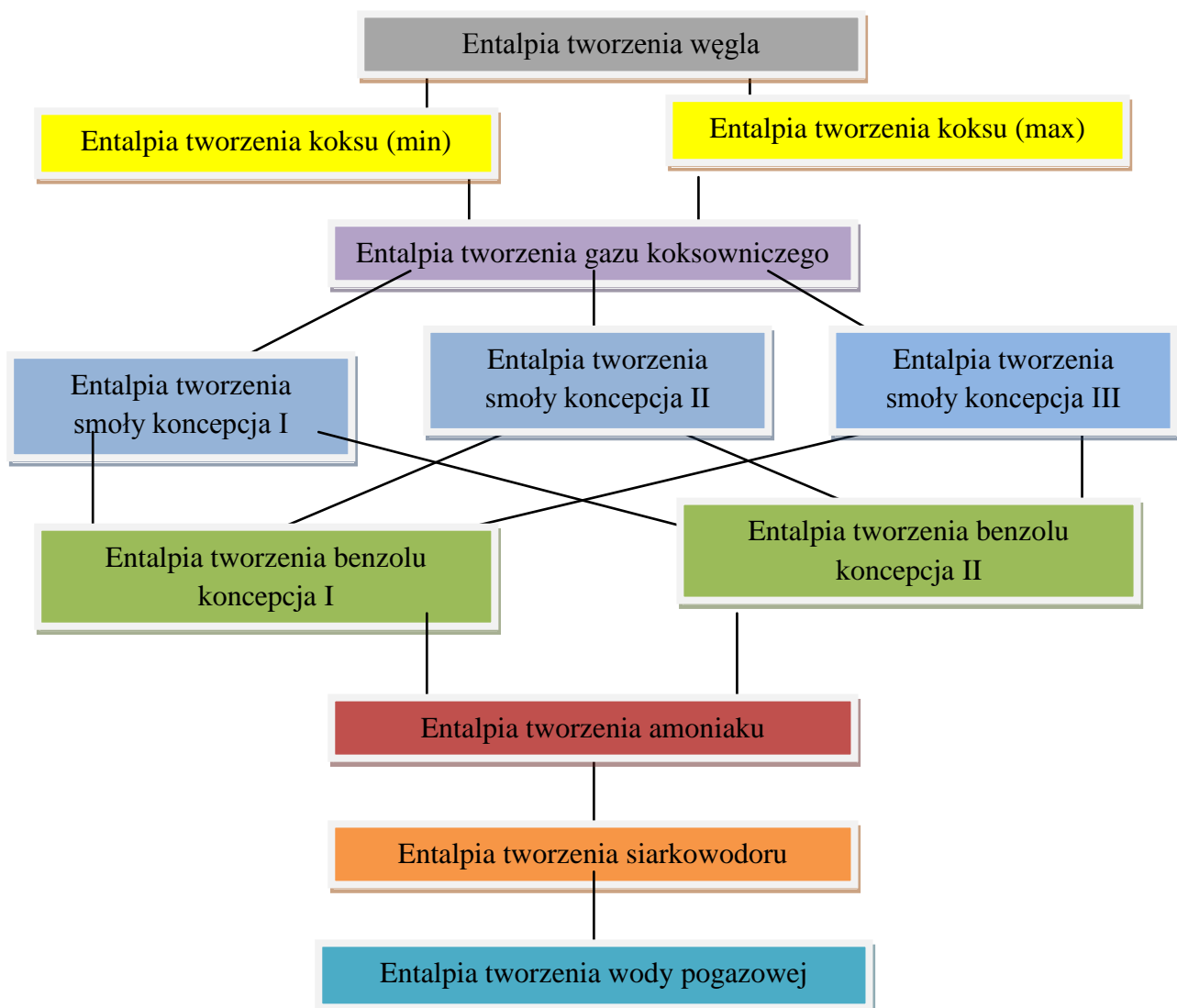
Tabela 2. Wartości współczynników równania korygującego [4]

Współczynnik	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$b_1$	$b_2$	$b_3$
Wartość	$4,852 \cdot 10^{-3}$	$-1,437 \cdot 10^{-3}$	$8,467 \cdot 10^{-5}$	$-1,660 \cdot 10^{-6}$	0,01379	-0,01393	1,02111

Dodatkowo, aby zaprezentować wyniki obliczonej standardowej entalpii tworzenia w jednostce kJ/mol obliczono zastępczą masę molową węgla zgodnie ze wzorem (18) [4].

$$M_z = -480,959 + 12,424 * C^{daf} \quad (18)$$

Standardową entalpię reakcji pirolizy obliczono zgodnie ze wzorem (2). Ze względu na fakt, że bilans materiałowy procesu koksowania został wyznaczony przy trzech różnych szybkościach ogrzewania, wielkość ta również została obliczona dla przyjętych założeń. Ponadto, korzystając z 12 różnych korelacji pozywających na obliczenie standardowej entalpii tworzenia węgla i koksu, jak również zakładając trzy koncepcje składu smoły koksowniczej i dwie koncepcje składu benzolu na rysunku 1 zaprezentowano algorytm wyznaczania standardowej entalpii reakcji pirolizy. Obliczono również wartość średnią.



**Rys. 1** Algorytm obliczania standardowej entalpii reakcji pirolizy

Standardowa entalpia substratu i produktów procesu koksowania obliczono zgodnie z równaniem (3). Występujące we wzorze (3) średnie ciepło molowe dla węgla kamiennego obliczono ze wzorów (4 – 8). Zgodnie z [9] do pierwotnych części lotnych zaliczamy  $\text{CH}_4$ , smołę koksowniczą, węglowodory alifatyczne, benzol koksowniczy,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  oraz  $\text{H}_2$ , natomiast do wtórnych części lotnych zaliczamy  $\text{H}_2$  ewentualnie  $\text{CH}_4$ . W celu uproszczenia obliczeń założono następujący skład pierwotnych części lotnych:  $\text{CH}_4$ ,

smoła koksownicza, węglowodory alifatyczne, benzol koksowniczy,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ . Natomiast do wtórnych części lotnych zaliczono  $\text{H}_2$ .

W przypadku smoły koksowniczej i benzenu przyjęto, że średnie ciepło właściwe będzie odpowiadać średnim ciepłom właściwym ich głównych związków. W przypadku smoły jest to naftalen, natomiast w przypadku benzolu - benzen. Średnie ciepła właściwe dla pozostałych produktów procesu koksowania przyjęto z literatury [3, 5 - 7]. Wartości przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Średnie ciepła właściwe dla produktów procesu koksowania

Produkt	Średnie ciepło właściwe $\text{kJ}/(\text{kg}^*\text{K})$	Pozycja literaturowa
Koks	0,85	[5]
Gaz koksowniczy	2,14	[6]
Smoła koksownicza	1,72	[7]
Benzol koksowniczy	1,09	[6]
$\text{NH}_3$	$27,56 + 25,64 \cdot 10^{-3}T + 9,90 \cdot 10^{-6}T^2 - 6,69 \cdot 10^{-9}T^3$	[3]
$\text{H}_2\text{S}$	$26,73 + 23,88 \cdot 10^{-3}T + 5,06 \cdot 10^{-6}T^2$	[3]
$\text{H}_2\text{O}$	$32,23 + 1,92 \cdot 10^{-3}T + 10,55 \cdot 10^{-6}T^2 - 3,59 \cdot 10^{-9}T^3$	[3]

Zapotrzebowanie ciepła do pirolizy obliczono zgodnie z równaniem (9). Ze względu na fakt, że standardowa entalpia substancji występujących w procesie koksowania została wyznaczona przy trzech różnych szybkościach ogrzewania, wielkość ta również została obliczona dla przyjętych założeń. Ponadto, korzystając z 12 różnych korelacji pozywających na obliczenie standardowej entalpii tworzenia węgla i koksu, a co za tym idzie otrzymaniu 12 różnych wyników standardowej entalpii substancji, jak również zakładając trzy koncepcje składu smoły koksowniczej i dwie koncepcje składu benzolu.

#### Założenia obliczeniowe

Ze względu na brak dostępności danych eksperymentalnych przyjęto jednakowy skład elementarny koksu dla wszystkich wytypowanych węgli. Analiza elementarna została przedstawiona w tabeli 4 [5].

Tabela 4. Skład pierwiastkowy koksu [5]

Pierwiastek	% wagowy
C	96,5 – 98
H	0,5 – 0,9
N	0,5 – 1,5
O	0,2 – 1,5
S	0,5 – 0,8

Standardową entalpię tworzenia smoły koksowniczej i benzolu koksowniczego obliczono jako średnią ważoną standardowych entalpii tworzenia poszczególnych składników tego produktu. Założono trzy różne koncepcje składu smoły koksowniczej i dwie benzolu koksowniczego. Prezentacja związków wchodzących w skład tego produktu przedstawiono w pozycji [8].

#### Omówienie wyników

W tabelach 5 – 8 przedstawiono bilanse materiałowe procesu pirolizy węgla w zależności od założonej szybkości ogrzewania. Zgodnie z przewidywaniami, wraz ze wzrostem szybkości ogrzewania rośnie udział koksu co w konsekwencji przekłada się na malejący udział części lotnych. W tabeli 9 zaprezentowano udział

wydzielonych części lotnych w oparciu o przeprowadzone obliczenia. Otrzymane wyniki potwierdzają zależność malejącego udziału wydzielonych części lotnych wraz ze wzrostem szybkości ogrzewania. Największą wartość  $V_o^{daf}$  otrzymamy w przypadku pirolizy węgla „1”, a najmniejszą w przypadku węgla „2”.

Tabela 5. Bilans materiałowy procesu pirolizy węgla „1”

Szybkość ogrzewania, K/min	Koks, %	Smola, %	Benzol, %	Węg. alif., %	CH <sub>4</sub> , %	H <sub>2</sub> , %	CO <sub>2</sub> , %	CO, %	H <sub>2</sub> O, %	NH <sub>3</sub> , %	H <sub>2</sub> S, %
5	77,65	9,6	1,3	0,6	6,5	1,8	2,4	1,6	0	0,4	0,1
250	97,60	1,5	0,03	0,04	0,5	0,02	0,2	0,05	0	0,01	0,007
1000	99,38	0,41	0,004	0,01	0,1	0,006	0,06	0,008	0	0,002	0,001

Tabela 6. Bilans materiałowy procesu pirolizy węgla „2”

Szybkość ogrzewania, K/min	Koks, %	Smola, %	Benzol, %	Węg. alif., %	CH <sub>4</sub> , %	H <sub>2</sub> , %	CO <sub>2</sub> , %	CO, %	H <sub>2</sub> O, %	NH <sub>3</sub> , %	H <sub>2</sub> S, %
5	77,55	6,37	1,35	0,56	7,97	2,20	2,06	1,49	0	0,37	0,09
250	97,77	1,19	0,03	0,05	0,63	0,06	0,20	0,05	0	0,01	0,004
1000	99,42	0,35	0,004	0,01	0,15	0,008	0,05	0,008	0	0,002	0,0008

Tabela 7. Bilans materiałowy procesu pirolizy węgla „3”

Szybkość ogrzewania, K/min	Koks, %	Smola, %	Benzol, %	Węg. alif., %	CH <sub>4</sub> , %	H <sub>2</sub> , %	CO <sub>2</sub> , %	CO, %	H <sub>2</sub> O, %	NH <sub>3</sub> , %	H <sub>2</sub> S, %
5	76,30	7,03	1,43	0,59	7,34	2,02	2,74	1,83	0	0,41	0,12
250	97,66	1,55	0,03	0,05	0,32	0,05	0,27	0,06	0	0,01	0,006
1000	99,39	0,004	0,004	0,01	0,13	0,007	0,07	0,009	0	0,002	0,001

Tabela 8. Bilans materiałowy procesu pirolizy węgla „4”

Szybkość ogrzewania, K/min	Koks, %	Smola, %	Benzol, %	Węg. alif., %	CH <sub>4</sub> , %	H <sub>2</sub> , %	CO <sub>2</sub> , %	CO, %	H <sub>2</sub> O, %	NH <sub>3</sub> , %	H <sub>2</sub> S, %
5	71,69	5,52	1,71	0,71	11,24	3,10	3,50	1,80	0	0,52	0,22
250	97,22	1,29	0,03	0,06	0,90	0,07	0,34	0,06	0	0,01	0,01
1000	99,28	0,0004	0,02	0,06	0,78	0,04	0,34	0,03	0	0,01	0,01

Tabela 9. Obliczona ilość wydzielonych części lotnych

Typ węgla	$V_o^{daf}$ , %	Wydzielone części lotne $V_o^{daf}$ , %		
		$q = 5$ K/min	$q = 250$ K/min	$q = 1000$ K/min
Węgiel „1”	24,48	24,39	2,39	0,62
Węgiel „2”	22,57	22,39	2,24	0,58
Węgiel „3”	23,83	23,69	2,32	0,60
Węgiel „4”	28,48	28,31	2,78	0,72

Standardowa entalpia tworzenia smoły koksowniczej obliczona została dla koncepcji I, która zakłada, że smoła koksownicza w 100% składa się tylko z naftalenu. Koncepcje II oraz III zakładają bardziej urozmaicony skład smoły koksowniczej. W tabeli 10 przedstawiono wartości entalpii tworzenia smoły koksowniczej w zależności od założonej koncepcji.

Z analizy uzyskanych wyników można wnioskować, że wraz z zwiększeniem udziału pierwiastka C w składzie smoły standardowa entalpia tworzenia wzrasta. Wynika to zubożenia wodorowego, to znaczy z malejącego udziału pierwiastka H w składzie smoły koksowniczej. Powyższe wyniki wskazują również na to, że założenie składu smoły koksowniczej reprezentowanej przez jej główny składnik niesie za sobą błąd. W przypadku koncepcji II jest to błąd rzędu 6,03%, natomiast w przypadku koncepcji III – 10,92%. Można zatem stwierdzić, że w przypadku uzyskania analizy procesu pirolizy opartej o symulacje matematyczne niezbędne jest założenie bardziej urozmaiconego składu smoły koksowniczej.

Tabela 10. Standardowa entalpia tworzenia smoły koksowniczej

Smola koksownicza	Standardowa entalpia tworzenia $\Delta_f H^0$
	<i>kJ/kg</i>
Koncepcja I	1961,45
Koncepcja II	1843,24
Koncepcja III	1747,27

Podobny efekt uzyskano dla benzolu, gdzie obliczono entalpie tworzenia według I oraz II koncepcji. Koncepcja I zakłada, że benzol może być reprezentowany przez jego główny składnik, jakim jest benzen, natomiast II koncepcja zakłada obecność innych związków tworzących benzol koksowniczy. Podobnie jak to było w przypadku smoły koksowniczej, założenie że benzol może być reprezentowany przez jego główny składnik, jakim jest benzen niesie za sobą błąd rzędu 3,26%.

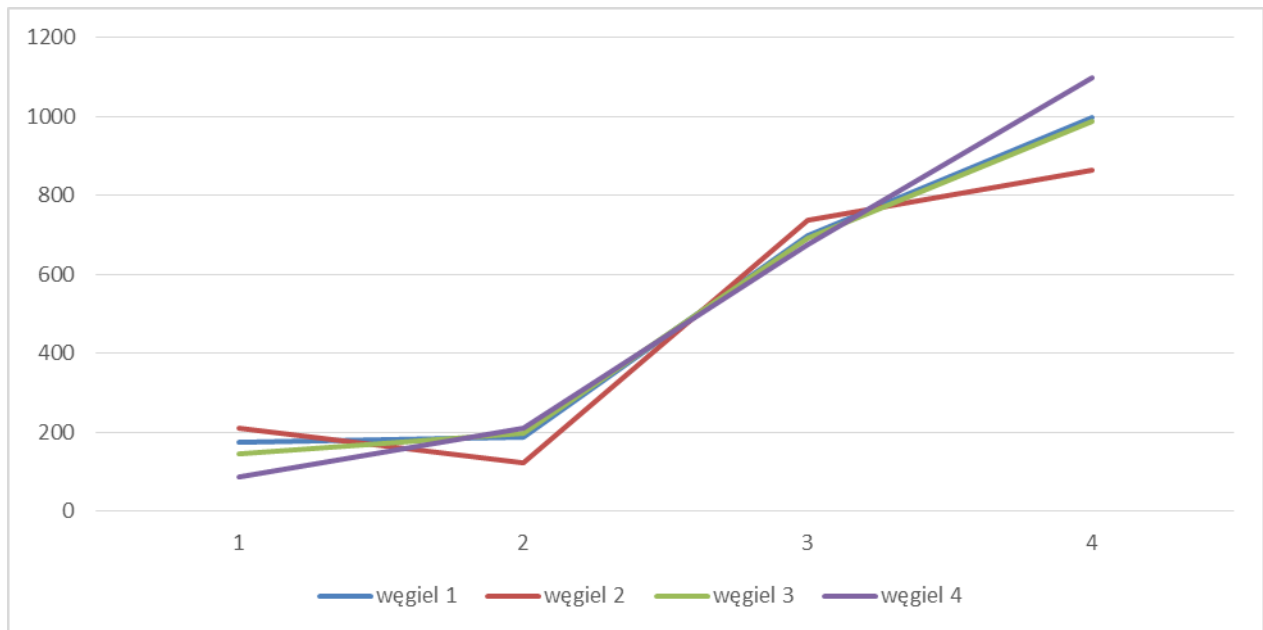
Podsumowując otrzymane wyniki w tabeli 11 przedstawiono macierz kwadratową, która w jasny sposób przedstawia ideę tej pracy, natomiast na rys. 2 przedstawiono grafikę ilustrującą porównanie obliczonych wielkości termodynamicznych.

Tabela 11. Macierz kwadratowa podstawowych wielkości termodynamicznych

	$\Delta_f H^0$ kJ/kg	$\Delta_p H^0$ kJ/kg*	$\Delta H^0$ kJ/kg*	$Q_p$ kJ/kg*
Węgiel „1”	175,78	188,90	698,47	999,16
Węgiel „2”	209,56	124,08	738,22	864,64
Węgiel „3”	147,49	196,81	692,68	986,85
Węgiel „4”	88,40	212,61	675,99	1099,60

\* przy  $q = 5$  K/min





**Rys. 2** Grafika ilustrująca porównanie podstawowych wielkości termodynamicznych (1.  $\Delta_f H^\circ$ , 2.  $\Delta_p H^\circ$ , 3.  $\Delta H^\circ$ , 4.  $Q_p$ ) dla węgla ortokoksowych

Z analizy przedstawionych danych wynikają następujące prawidłowości:

- najkorzystniejszymi właściwościami koksotwórczymi spośród analizowanych węgla charakteryzują się węgiel „1” i „2”. Różnice wartości obliczonych wielkości termodynamicznych pomiędzy tymi węglami były zbyt małe aby pozwoliły one wskazać tylko jeden węgiel. Przeprowadzenie dodatkowych badań w urządzeniu *Karbotestu* i wyznaczeniu wskaźników *NSC* pozwolą wskazać jednoznacznie najkorzystniejszy węgiel.
- Założenie I koncepcji budowy smoły koksowniczej (100% naftalen), jak zostało wykazane, niesie za sobą błąd wynoszący 10,9%. W związku z tym smołę koksowniczą, zgodnie z obliczeniami, należy korelować, sprowadzając jej skład do fenantrenu.
- Założenie I koncepcji składu benzolu koksowniczego (100% benzenu), również niesie za sobą błąd. Jednak w tym przypadku jest on mniejszy od 5%. Dodatkowo biorąc pod uwagę fakt, iż uzysk benzolu koksowniczego w procesie pirolizy węgla wynosi około 1% bardziej urozmaicony skład należy zaniechać.
- Zaproponowana unifikacja metod obliczeniowych wielkości wyjściowej, czyli standardowej entalpii tworzenia może być uniwersalnie stosowane w procesie pirolizy i zgazowania węgla. Wspomniane już wcześniej równanie (1) wg [4] spełnia założenia niepewności rozszerzonej (prawdopodobieństwo 95,4%).
- Z rys. 2 wynika prawidłowość polegająca na tym, że im wyższa wartość standardowej entalpii tworzenia węgla kamiennego tym niższa jest zapotrzebowania ciepła do pirolizy opartej na danym węglu.

#### Spis oznaczeń

$\Delta_f H^\circ$  – standardowa entalpia tworzenia danej substancji, kJ/kg,

$\Delta_c H^\circ$  - standardowa entalpia reakcji spalania danej substancji, kJ/kg,

$f(\theta)$  - funkcja korygująca entalpię reakcji spalania danej substancji,

- $w_i$  - udział masowy  $i$ -tego produktu, kg/kg węgla w stanie *daf*,  
 $\Delta_f H_W^0$  - standardowa entalpia tworzenia węgla, kJ/kg,  
 $C_p$  - pojemność cieplna substancji, kJ/(kg·K),  
 $T_0$  - temperatura początkowa, 297,15 K,  
 $\bar{C}_{p,w}$  - średnie ciepło właściwe węgla, kJ/(kg·K),  
 $\bar{C}_{p_{V_1}}$  - średnie ciepło właściwe pierwotnych części lotnych, kJ/(kg·K),  
 $\bar{C}_{p_{V_2}}$  - średnie ciepło właściwe wtórnych części lotnych, kJ/(kg·K),  
 $\bar{C}_{p_{C_{fix}}}$  - średnie ciepło właściwe *carbon fixed*, kJ/(kg·K),  
 $\bar{C}_{p_{pop}}$  - średnie ciepło właściwe popiołu, kJ/(kg·K),  
 $x_{V_1}, x_{V_2}, x_{C_{fix}}, x_{pop}$  - udział pierwotnych i wtórnych części lotnych, węgla związanego, popiołu, kg/kg,  
 $t_w$  - temperatura końcowa procesu koksowania, °C,  
 $V_i$  - wydajność  $i$ -tego lotnego składnika części lotnych, %,  
 $V_{0,i}^{daf}$  - maksymalna wydajność  $i$ -tego składnika części lotnych, %,  
 $q$  - szybkość ogrzewania, K/s,  
 $A_i$  - współczynnik częstotliwości  $i$ -tego składnika, 1/s,  
 $E_i$  - energia aktywacji  $i$ -tego składnika, kJ/kmol,  
 $R$  - stała gazowa, J/mol·K,  
 $T$  - temperatura, K,  
 $S_m$  - wydajność smoły koksowniczej, %,  
 $V$  - wydzielona ilość części lotnych z danego węgla w stanie *daf*, %,  
 $K$  - wydajność produktu stałego – koksu, %,  
 $C^{daf}, H^{daf}, S^{daf}$  - udział poszczególnego pierwiastka w węglu w stanie *daf*, %,  
 $Q_s$  - ciepło spalania, kJ/kg,  
 $\Theta$  - zawartość tlenu w warunkach *daf*, %,  
 $M_z$  - zastępcza masa molowa, g/mol.

## Literatura

- [1] Sobolewski A.: *Najlepsze dostępne techniki (BAT) dla branży koksowniczej*, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, 2005
- [2] Karcz A.: *Koksownictwo cz. 1 i 2*, Wydawnictwo AGH, Kraków, 1991
- [3] Szarawara J.: *Termodynamika chemiczna stosowana*, WNT, Warszawa, 1969, wznowienie poprawione 2007
- [4] Ściążko M.: *Modele klasyfikacji węgla w ujęciu termodynamicznym i kinetycznym*, Wydawnictwo AGH, Kraków, 2010
- [5] [http://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-solids-d\\_154.html](http://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-solids-d_154.html) (28.05.2014)
- [6] [http://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-capacity-gases-d\\_159.html](http://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-capacity-gases-d_159.html) (28.05.2014)
- [7] [http://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-fluids-d\\_151.html](http://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-fluids-d_151.html) (28.05.2014)
- [8] Urbańczyk W.: *Analiza procesu pirolizy substancji uwęglonych w oparciu o entalpię tworzenia*, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Praca magisterska, 2014
- [9] Postrzednik S.: *Analiza termodynamiczna procesu odgazowania paliw stałych*, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s. Energetyka, z. 77, Gliwice, 1981



## WPLYW FUNKCJONALIZACJI KOVALENCYJNEJ NA STRUKTURĘ NANORUREK WĘGLOWYCH

Autorzy: Weronika Wolany, Dawid Cichocki, Tomasz Gawęł

Opiekun naukowy: **Dr hab. inż. Anna D. Dobrzańska-Danikiewicz, Prof. w Pol. Śl.**

<sup>a</sup> Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

Wydział Mechaniczny Technologiczny

Politechnika Śląska

e-mail: weronika.wolany@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** nanorurki węglowe, funkcjonalizacja, kwas azotowy, utlenianie, ren

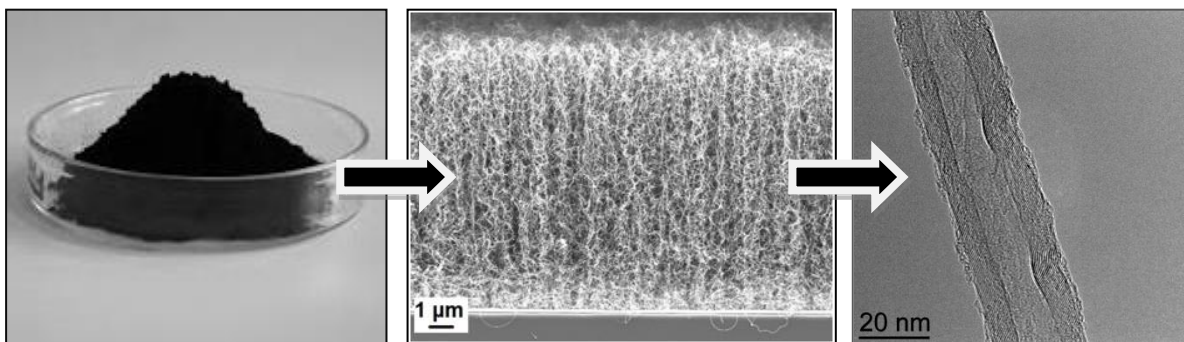
**Streszczenie:** Zasadniczym celem opracowania jest charakterystyka funkcjonalizacji kowalencyjnej i niekowalencyjnej, w szczególności procesu utleniania, jako powszechnej metody funkcjonalizacji nanorurek węglowych (ang.: carbon nanotubes - CNTs). Omówiono wpływ funkcjonalizacji kowalencyjnej na strukturę nanorurek węglowych. W tym celu przedstawiono wyniki badań własnych z zastosowaniem spektroskopii Ramana oraz w oparciu o dane literaturowe - zaprezentowano zdjęcia TEM, SEM oraz AFM wskazujące na zmiany w strukturze nanorurek węglowych pod wpływem działania popularnych związków chemicznych stosowanych do funkcjonalizacji chemicznej. Nanorurki węglowe cieszą się dużym zainteresowaniem wielu ośrodków badawczych, celowe jest zatem optymalizowanie procesów wytwórczych nanokompozytów, które zawierają nanorurki węglowe. W procesie wytwarzania takich nanokompozytów prawidłowo przeprowadzona funkcjonalizacja jest kluczowa dla całego procesu wytwarzania. Powstałe na powierzchni grupy funkcyjne stanowią centra zarodkowania nanocząstek metali. W opracowaniu zaprezentowano również nowy nanokompozyt typu MWCNTs-Re, którego składnikami strukturalnymi są nanorurki węglowe, uprzednio sfunkcjonalizowane w  $\text{HNO}_3$ , i nanocząstki renu. Nanokompozyt poddano badaniom mikroskopowym w transmisyjnym mikroskopie elektronowym z zastosowaniem pola jasnego i ciemnego, w celu ujawnienia struktury tego materiału.

## THE INFLUENCE OF COVALENT FUNCTIONALIZATION ON CARBON NANOTUBES STRUCTURE

**keywords:** carbon nanotubes, functionalization, nitric acid, oxidation, rhenium

## 1. Wstęp

Nanorurki węglowe (ang.: Carbon Nanotubes - CNTs) są materiałami zbudowanymi z cylindrycznie zwiniętych warstw grafenowych. W przypadku pojedynczego lub podwójnego arkusza grafenu, nanorurkę określa się odpowiednio jako jednościenną (ang.: Single Walled Carbon Nanotubes - SWCNTs) lub dwuścienną (ang.: Double Walled Carbon Nanotubes - DWCNTs). Trzy lub więcej współosiowo ułożonych warstw, których odległość od siebie wynosi  $\sim 0,34$  nm tworzą wielościenną nanorurkę węglową (ang.: Multi Walled Carbon Nanotubes - MWCNTs) [1-4]. W makroskali nanorurki węglowe występują w postaci czarnego proszku lub skondensowanych depozytów (tzw. pakietów). W skali mikro widoczne są jako splecione, wydłużone struktury, których stosunek długości do średnicy może w skrajnych przypadkach wynosić  $10^6$ , lub tworzą tzw. las nanorurek w przypadku wytwarzania ich metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej [2]. Podczas obserwacji z użyciem wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego dostrzegalne są indywidualne płaszczyzny grafenowe nanorurek węglowych (rys.1). Materiał może zawierać również pozostałości węgla amorficznego lub cząstki katalizatora, zastosowanego w procesie wytwórczym.



Rys.1. Wielościenne nanorurki węglowe (MWCNTs) [opracowanie własne]

Od 1991 roku, w którym Profesor S. Iijima szczegółowo opisał strukturę nanorurek węglowych, wciąż występuje duże zainteresowanie tymi niezwykłymi nanomateriałami [1]. Według danych statystycznych przełomowa publikacja Japończyka w czasopiśmie Nature posiada ponad 35 tys. cytowań, których liczba stale wzrasta. Swoją popularność CNTs zawdzięczają unikatowym własnościom fizykochemicznym. Określane są one jako materiał wytrzymalszy od stali, twardszy niż diament, wykazujący lepszą przewodność cieplną i elektryczną niż miedź [2,5,6].

Dzięki bardzo dobrym własnościom wytrzymałościowym nanorurki węglowe znalazły zastosowanie w materiałach kompozytowych, jako wzmocnienie. Stwierdzono jednak, że CNTs są nanomateriałami o silnym hydrofobowym charakterze, wykazujące małą reaktywność, a ponadto nierozpuszczające się w rozpuszczalnikach polarnych i niepolarnych. Nanorurki węglowe po zdyspergowaniu np. w wodzie, w szybkim czasie wykazują tendencję do tworzenia skupisk (tzw. kłaczków), co wynika z silnych oddziaływań międzyatomowych [3,5,6]. W celu poszerzenia możliwości aplikacyjnych nanorurek węglowych opracowano wiele metod ich funkcjonalizacji.

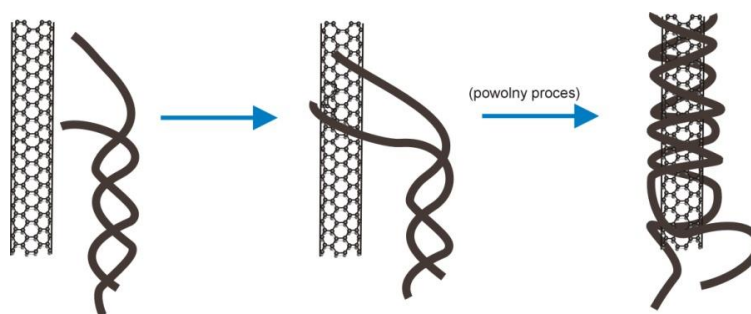
## 2. Rodzaje funkcjonalizacji nanorurek węglowych

Metody funkcjonalizacji nanorurek węglowych można podzielić na następujące grupy [3,4,6,7]:

- *funkcjonalizacja niekowalencyjna* – wykorzystanie oddziaływań Van der Waalsa lub oddziaływań  $\pi$ - $\pi$  do połączenia różnych substancji z zewnętrznymi ścianami CNTs;
- *funkcjonalizacja endohedralna* – proces polegający na wypełnieniu wolnych rdzeni nanorurek różnymi związkami chemicznymi; jest szczególnym przypadkiem funkcjonalizacji niekowalencyjnej;
- *funkcjonalizacja kowalencyjna* – czyli przyłączenie różnorodnych grup funkcyjnych do ścian CNTs w wyniku reakcji chemicznych.

## 2.1. Funkcjonalizacja niekowalencyjna nanorurek węglowych

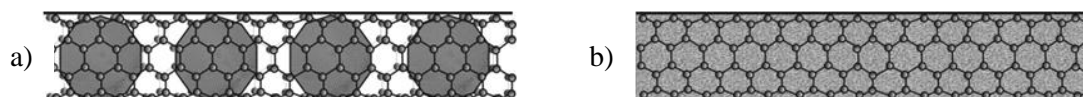
Niekowalencyjna funkcjonalizacja CNTs może zachodzić ze względu na aromatyczny charakter grafenowej struktury nanorurek węglowych oraz obecność zdelokalizowanych elektronów  $\pi$ . Oddziaływanie typu  $\pi$ - $\pi$  zachodzi pomiędzy elektronami  $\pi$  pochodzącymi od CNTs a elektronami molekuł, które zostały do nich przyłączone. W przypadku niekowalencyjnej funkcjonalizacji nanorurek węglowych do modyfikacji mogą być używane surfaktanty, związki aromatyczne, długołańcuchowe polimery, polipeptydy oraz biomolekuły, w tym łańcuchy DNA. Istotne jest, że nanorurki węglowe funkcjonalizowane niekowalencyjnie zachowują swoją pierwotną strukturę elektronową [3,5-7]. Na rysunku 2 przedstawiono przykład funkcjonalizacji niekowalencyjnej nanorurek węglowych.



Rys.2. Niekowalencyjna funkcjonalizacja nanorurek węglowych łańcuchem DNA [6]

## 2.2. Funkcjonalizacja endohedralna nanorurek węglowych

Do wypełnienia wnętrza nanorurek można zastosować różne substancje chemiczne. W przypadku funkcjonalizacji endohedralnej, trwałość utworzonych struktur zapewniają wiązania hydrofobowe, oddziaływania elektrostatyczne lub oddziaływania Van der Walsa. Puste rdzenie nanorurek węglowych mogą zostać wypełnione przez atomy lub cząsteczki obcej substancji (rys.3). Wewnątrz nanorurki przyjmują one postać oddzielnych cząstek lub tworzą ciągle nanodruty metaliczne, tlenków metali i inne [3-7].



Rys.3. Funkcjonalizacja endohedralna: a) nanorurka węglowa wypełniona cząstkami innej substancji, b) rdzeń nanorurki węglowej wypełniony w całości inną substancją (nanodrut) [6]

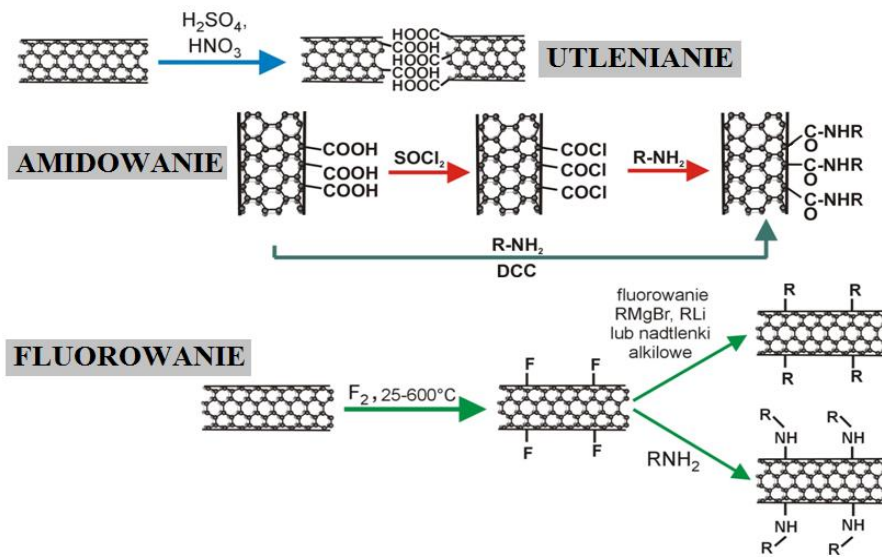
## 2.3. Funkcjonalizacja kowalencyjna CNTs

Wskutek trwałego przyłączenia cząstek określonych substancji chemicznych, które następuje w trakcie funkcjonalizacji kowalencyjnej (chemicznej), zmieniają się własności nanorurek węglowych. Ten typ funkcjonalizacji zachodzi na defektach strukturalnych CNTs, na ścianach bocznych i krzywiznach występujących na powierzchni nanorurek (tzn. na ich zakończeniach). Z racji intensywnego oddziaływania różnych substancji chemicznych na powierzchnię CNTs, następuje zmiana hybrydyzacji atomów węgla z  $sp^2$  na  $sp^3$ . W konsekwencji powoduje to m.in. zmianę przewodnictwa elektrycznego CNTs i może negatywnie wpływać na ich własności mechaniczne [4-6]. Istnieje wiele sposobów funkcjonalizacji kowalencyjnej nanorurek węglowych, w tym:

- ◆ amidowanie [8],
- ◆ estryfikowanie [9,10],
- ◆ fluorowanie [11,12],
- ◆ utlenianie [14-18]
- ◆ i inne [6].

Na rysunku 4 przedstawiono schemat wybranych metod funkcjonalizacji kowalencyjnej.



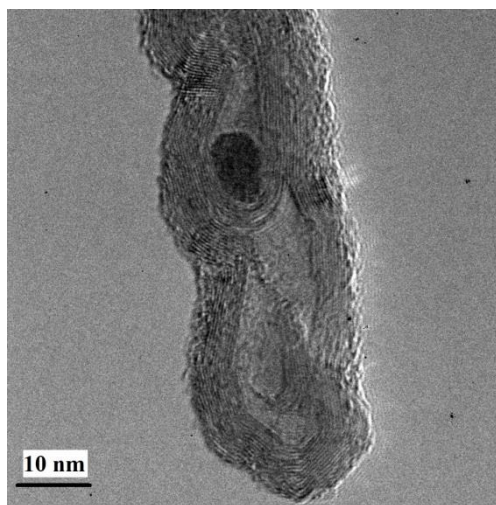


Rys.4. Funkcjonalizacja CNTs popularnymi metodami [oprac. własne na podstawie 6]

### 3. Funkcjonalizacja nanorurek węglowych z wykorzystaniem utleniania

Utlenianie nanorurek węglowych z zastosowaniem kwasów, ich mieszanin lub innych związków silnie utleniających jest efektywną metodą funkcjonalizacji oraz oczyszczania CNTs. Poddanie nanorurek działaniu kwasów prowadzi do powstania grup karboksylowych ( $-\text{COOH}$ ), hydroksylowych ( $-\text{OH}$ ) i/lub grup karbonylowych ( $=\text{CO}$ ) na ich powierzchni. Najczęstszymi substancjami używanymi w tym procesie są: stężony kwas azotowy ( $\text{HNO}_3$ ), nadchlorowy ( $\text{HClO}_4$ ), siarkowy ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), mieszanina stężonych kwasów azotowego i solnego lub perhydrol ( $30\% \text{H}_2\text{O}_2$ ). Stopień funkcjonalizacji ścian nanorurek wskutek utleniania zależy od takich parametrów jak: temperatura procesu, rodzaj zastosowanego utleniacza oraz krzywizna nanorurki, która wprowadza naprężenia pomiędzy wiązaniami typu  $\text{sp}^2$ . Zmniejszoną odporność na utlenianie wykazują ściany CNTs o większym promieniu zakrzywienia [3,14-19]. Utlenione nanorurki węglowe mogą zostać poddane kolejnym reakcjom, w celu przyłączenia do ich ścian innych grup, czego przykładem jest amidowanie [8] lub estryfikowanie [9,10]. Jest to popularny sposób funkcjonalizacji CNTs, w wyniku której uzyskuje się nanorurki rozpuszczalne w wodzie i organicznych rozpuszczalnikach [19].

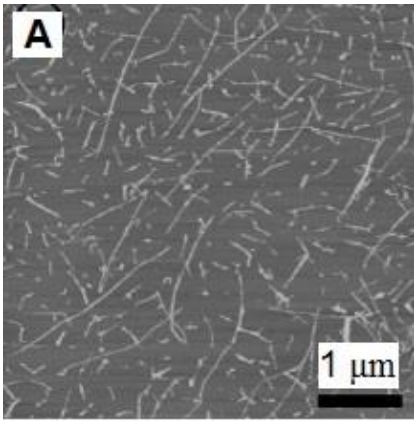
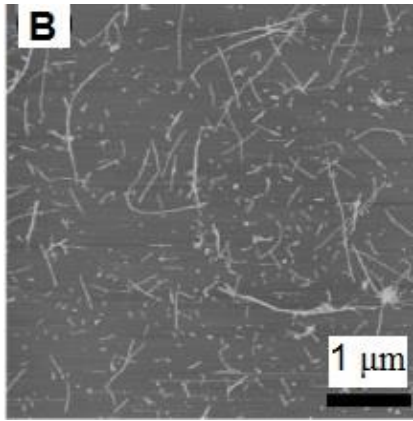
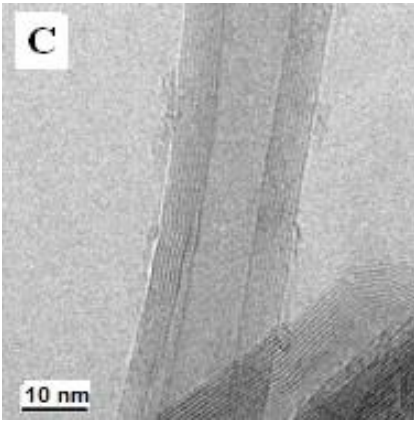
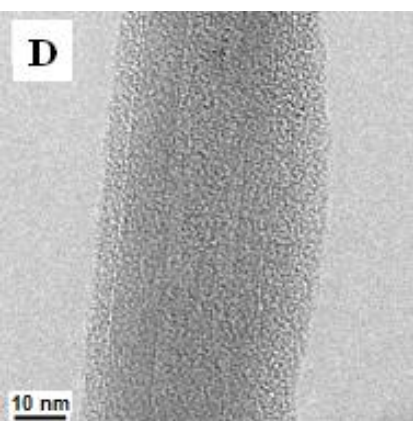
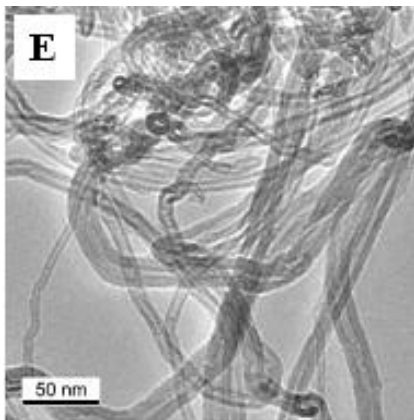
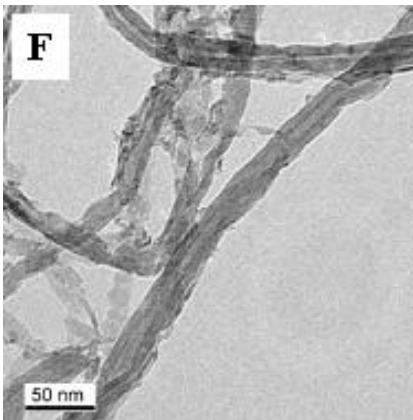
Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że zastosowanie mniej agresywnych środków chemicznych i przez krótszy czas może wpłynąć pozytywnie na materiał nanorurkowy i oczyścić go z zanieczyszczeń, np. węgla amorficznego i cząstek katalizatora (rys.5) [18].

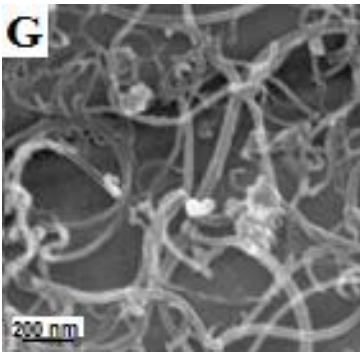
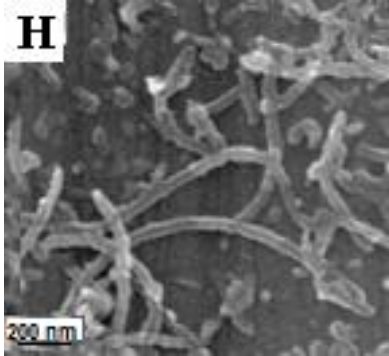
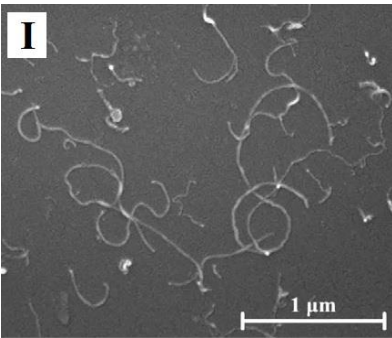
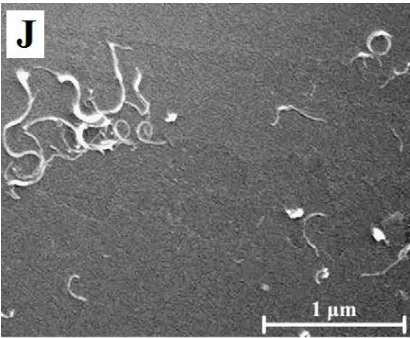


Rys.5. Nanorurka węglowa zanieczyszczona katalizatorem [6]

W wielu przypadkach jednak długa funkcjonalizacja w agresywnych środkach chemicznych może niszczyć strukturę CNTs [5, 14-17]. Interesujące wyniki potwierdzające, że funkcjonalizacja kowalencyjna wpływa na morfologię nanorurek węglowych zestawiono w tabeli 1.

Tab.1. Efekty funkcjonalizacji kowalencyjnej nanorurek węglowych [oprac. własne na podstawie 14-18]

Typ nanorurek węglowych	Rodzaj substancji, parametry procesu	Nanorurki węglowe	Nanorurki węglowe po funkcjonalizacji	Źródło/ Metoda badawcza
SWCNTs	3:1 $H_2SO_4$ / $HNO_3$ 9 h			[14] AFM
MWCNTs	$HNO_3$ 2 h			[15] TEM
MWCNTs	$HNO_3$ 30 min.			[15] TEM

<b>MWCNTs</b>	<b>HNO<sub>3</sub> 48 h</b>			<b>[16] SEM</b>
<b>MWCNTs</b>	<b>7:3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 h</b>			<b>[17] SEM</b>

Kwas azotowy jest jednym z najczęściej wykorzystywanych środków do utleniania nanorurek węglowych [18]. Działanie przez dłuższy czas silnego utleniacza, w tym HNO<sub>3</sub>, powoduje powstanie nowych defektów strukturalnych, a w konsekwencji uszkodzenie zewnętrznych ścian (tab.1, rys. D) lub nawet pocięcie nanorurek (głównie jednościennych) w miejscach najintensywniej zdefektowanych (tab.1, rys. B.). Po 48 godzinach utleniania w HNO<sub>3</sub> w preparacie można zauważyć znaczne nagromadzenie węgla amorficznego oraz widoczne jest rozdrobnienie MWCNTs (tab.1, rys.H). W literaturze można także zapoznać się eksperymentami z użyciem perhydrolu, który spowodował niekorzystne zmiany w strukturze CNTs (tab.1, rys. J) Najczęściej jednak funkcjonalizację przeprowadza się w celu umożliwienia dalszych modyfikacji struktury nanorurek węglowych, w tym dekorowania cząstkami innych substancji, np. metali szlachetnych [20-23].

#### 4. Część eksperymentalna - badania własne

##### 4.1. Charakterystyka materiałów przeznaczonych do badań

W celu wykazania zmian w strukturze nanorurek węglowych zbadano metodą spektroskopii ramanowskiej próbkę zawierającą czyste, komercyjne nanorurki węglowe, które według specyfikacji producenta o dobrej jakości, określonej na poziomie 95% wag. MWCNTs. Próbkę CNTs poddano funkcjonalizacji kowalencyjnej w HNO<sub>3</sub>, wspomagając proces w początkowym stadium ultradźwiękami (1 h), a następnie mieszaninę odstawiono na okres 3 dni bez ingerencji. Preparat do badań przefiltrowano i umieszczono część materiału na szkiełku laboratoryjnym.

W celu dowiedzenia, że funkcjonalizacja powierzchni nanorurek węglowych umożliwia dalszą modyfikację ich struktury, tzn. pokrycia nanorurek węglowych nanocząstkami metalu szlachetnego - reńu przeprowadzono kilkuetapowy proces dekorowania. Zastosowano autorską metodę [20] polegającą na:

- ◆ funkcjonalizacji nanorurek węglowych w kwasie azotowym, wspomaganą ultradźwiękami przez 5 godzin, a następnie odstawieniu mieszaniny na 10 godzin;
- ◆ przefiltrowaniu nanorurek węglowych, zalaniu kwasem renowym i zastosowaniu ultradźwięków przez 1 h;
- ◆ umieszczeniu mokrego materiału (jednokrotnie przefiltrowanego) w specjalnie przeznaczonym do tego celu holderze;
- ◆ poddaniu CNTs wysokotemperaturowemu wygrzewaniu (w temp. 800°C) w atmosferze wodoru oraz w osłonie gazu obojętnego - argonu.



Materiał do badań został przygotowany według następującej procedury: dekorowane renem nanorurki węglowe zdyspergowano w etanolu przy użyciu myjki ultradźwiękowej, a następnie przy użyciu pipety naniesiono kroplę przygotowanej mieszaniny na siateczkę miedzianą pokrytą filmem węglowym, przeznaczoną do badań w TEM. Próbkę wysuszono na wolnym powietrzu w temperaturze pokojowej.

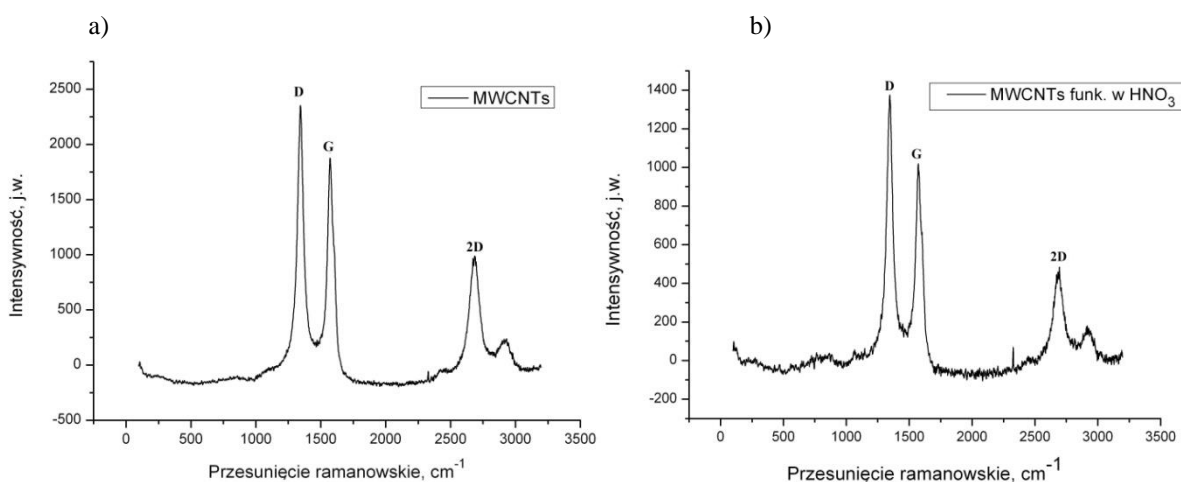
## 4.2. Metodologia badań

Spektroskopia Ramana jest uważana za skuteczne narzędzie do charakteryzowania CNTs, ponieważ podaje informacje dotyczące m.in. czystości i krystaliczności materiału, średnicy CNTs (głównie dla SWCNTs) i wyróżnia metaliczny materiał jak i półprzewodnikowy także chiralności. Analizę próbek przed i po funkcjonalizacji dokonano z użyciem spektrometru InVia Renishaw, który wraz z pozostałymi urządzeniami użytymi do badań jest na wyposażeniu Laboratorium Badania Materiałów Inżynierskich na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej. Do obserwacji otrzymanych materiałów nanokompozytowych zastosowano technikę transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) oraz skaningowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (STEM). Zdjęcia TEM oraz STEM zostały wykonane przy pomocy wysokorozdzielczego mikroskopu STEM TITAN 80-300 firmy FEI wyposażonego m.in. w działo elektronowe z emisją polową FEG, korektor aberracji sferycznej kondensora, system skanowania STEM, detektory pola jasnego i ciemnego, HAADF (ang.: High Angle Annular Dark Field).

## 4.3. Wyniki badań spektroskopowych i mikroskopowych

### 4.3.1 Badanie nanorurek węglowych metodą spektroskopii Ramana

Na podstawie wyników badań wykonanych metodą spektroskopii Ramana można stwierdzić, że materiały poddane testom zawierają wielościennie nanorurki węglowe, ponieważ zidentyfikowano na wykresie charakterystyczne piki odpowiadające MWCNTs (rys.6). Na widmie nie ujawniło się pasmo RBM, charakterystyczne dla próbek zawierających SWCNTs.



Rys.6. Widmo odpowiadające wielościennym nanorurkom węglowym a) niemodyfikowanym; b) funkcjonalizowanym w  $\text{HNO}_3$  przez 3 dni

Piki D, G i 2D zlokalizowano w następujących położeniach:

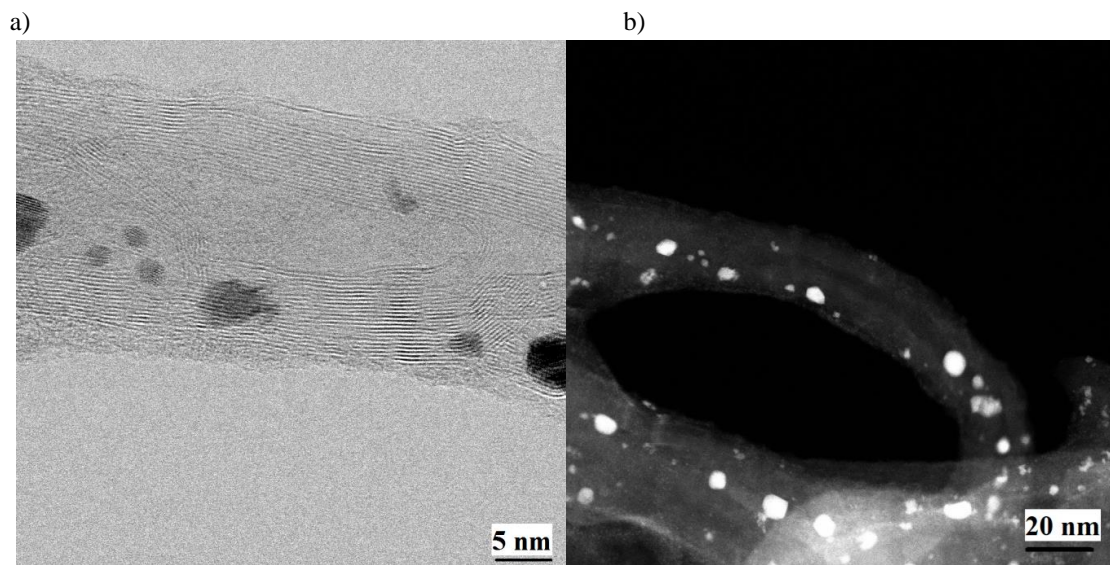
- ♦ **pik D:**  $\sim 1343 \text{ cm}^{-1}$  (dla MWCNTs);  $\sim 1345 \text{ cm}^{-1}$  (dla MWCNTs funkcjonalizowanych);
- ♦ **pik G:**  $\sim 1571 \text{ cm}^{-1}$  (dla MWCNTs);  $\sim 1572 \text{ cm}^{-1}$  (dla MWCNTs funkcjonalizowanych);
- ♦ **pik 2D**  $\sim 2686 \text{ cm}^{-1}$  (dla MWCNTs);  $\sim 2694 \text{ cm}^{-1}$  (dla MWCNTs funkcjonalizowanych).

Stosunek intensywności piku D/G jest często stosowany w analizach porównawczych widm nanorurek węglowych. Wykorzystuje się go do określenia jakości próbek. W analizowanych przypadkach  $I_D/I_G$  dla MWCNTs wynosi 1,25 (2353/1876), natomiast biorąc pod uwagę nanorurki sfunkcjonalizowane  $I_D/I_G$  przyjmuje

wartość 1,32 (1347/1018). Na podstawie uzyskanych wyników można wywnioskować, że funkcjonalizacja kowalencyjna, zwłaszcza trwająca powyżej 24 h i w silnie utleniających ośrodkach zmienia strukturę nanorurek węglowych, poprzez zwiększenie ilości defektów strukturalnych

#### 4.3.1 Badanie nanokompozytu MWCNTs-Re w TEM i STEM

Zastosowanie funkcjonalizacji kowalencyjnej w  $\text{HNO}_3$  umożliwia pokrycie nanorurek węglowych nanocząstkami renu. Strukturę nanokompozytu typu MWCNTs-Re przedstawiono na rysunku 7. Miejsca rozlokowania grup funkcyjnych na powierzchni MWCNTs przeznaczonych do eksperymentu stanowią centra zarodkowania kryształów Re. Kryształy renu są w większości owalne, posiadają średnicę od 3-7 nm, jednakże w polu obserwacji występowały również większe cząstki o średnicy powyżej 10 nm.



Rys. 7. Obrazy TEM nanorurki węglowej dekorowanej nanocząstkami Re: a) obserwacje w polu jasnym; b) obserwacje w polu ciemnym z użyciem detektora HAADF

Specyfikacja procesu umożliwia zastosowanie wspomaganego mechanicznego procesu wytwarzania (np. ultradźwiękami, mieszadłem magnetycznym), zatem nanocząstki renu wykazują tendencję do aglomerowania. Zaobserwowano również, że materiał nie jest jednorodny w całej objętości. Proces wytwórczy nanokompozytu MWCNTs-Re wymaga zatem optymalizacji, która jest jednym z celów pracy doktorskiej [24].

#### 5. Podsumowanie

Funkcjonalizacja powierzchniowa nanorurek węglowych znacznie zwiększa możliwości aplikacyjne tego materiału. Obróbka materiału nanorurkowego może wpływać na wartość wskaźnika intensywności  $I_D/I_G$  w dwojaki sposób. Po pierwsze, dochodzi do usunięcia zanieczyszczeń węglowych, takich jak węgiel amorficzny, w takiej sytuacji powinno dojść do zmniejszenia stopnia nieuporządkowania w materiale. Z drugiej strony, intensywne utlenianie powierzchni nanorurek powoduje utworzenie nowych defektów strukturalnych (utworzenie grup funkcyjnych) i w konsekwencji zwiększa się stosunek  $I_D/I_G$ . Wyniki pomiarów wykonanych metodą spektroskopii ramanowskiej przeprowadzonych dla próbek zawierających czyste nanorurki węglowe i funkcjonalizowane (w ośrodku utleniającym -  $\text{HNO}_3$ ) wskazują na pogorszenie się struktury materiału węglowego. Stosunek intensywności pików D i G dla materiału sfunkcjonalizowanego w porównaniu do czystych MWCNTs jest większy. Nanokompozyt MWCNTs-Re jest nowy [21] i powstał w odpowiedzi na obecne zapotrzebowanie na materiały, będące elementami aktywnymi w różnego rodzaju sensorach chemicznych i biologicznych. Niezbędna jest jednak optymalizacja procesu wytwarzania w celu uzyskania homogenicznego materiału i powtarzalności procesu.



### Podziękowania

Prace badawcze realizowane są w ramach naukowo-badawczego projektu NCN: „Badania i poznanie mechanizmu zmian konduktywności elektrycznej nanorurek węglowych pokrytych nanokryształami metali szlachetnych w atmosferze gazów uciążliwych dla środowiska” ELCONANO (DEC-2011/03/B/ST8/06070).

Dawid Cichocki i Weronika Wolany są stypendystami projektu „Fundusz stypendialno stażowy na rzecz rozwoju transferu wiedzy w regionie” realizowany przez Park Naukowo Technologiczny TECHNOPARK Gliwice Sp. z o.o. w partnerstwie z Politechniką Śląską.

### Literatura

- [1] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56–58.
- [2] A. D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Cichocki, M. Pawlyta, D. Łukowiec, W. Wolany, Synthesis conditions of carbon nanotubes with the chemical vapor deposition method, *Phys. Status Solidi B* 251/12 (2014) 2420-2425.
- [3] J. Mielcarek, P. Skupin, Funkcjonalizacja nanorurek węglowych jako potencjalnych nośników leków, *Przegląd Lekarski* 68/3 (2011) 167-170.
- [4] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, Chemistry of Carbon Nanotubes, *Chemical Review* 2006, 106, 1105–1136.
- [5] S. Suzuki (red.), Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites, INTECH, 2013. (Carbon Nanotubes and Their Composites, V. Choudhary, B.P. Singh, R.B. Mathur, 193-222).
- [6] Carbon nanotubes decorating methods, A. D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, D. Cichocki, W. Wolany, *Archives of Materials Science*, 61/2 (2013) 53-61.
- [7] J. Liu, O. Bibari, P. Mailley, J. Dijon, E. Rouvière, F. Sauter-Starace, P. Caillat, F. Vineta, G. Marchand, Stable non-covalent functionalisation of multi-walled carbon nanotubes by pyrene–polyethylene glycol through  $\pi$ - $\pi$ stacking, *New Journal of Chemistry* 33 (2008) 1017-1024.
- [8] M.G. Afshar, M. Soleimani, M. Bazrpach, Amidation of Purified Carbon Nanotubes for Selective Solid Phase Extraction of Mercury(II) Ions from Aqueous Solution, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 51 (2011), 388-389.
- [9] X. F. Xie, L. Gao, J. Sun, Esterification of Chemical Functional Single-Wall Carbon Nanotubes, *Materials Science Forum* 695 (2011) 373-376.
- [10] W.-J. Kim, S.-O. Kang, C. S. Ah, Y. -Won Lee, D. H. Ha, I. S. Choi, W. S. Yun, Functionalization of Shortened SWCNTs Using Esterification, *Bull. Korean Chem. Soc.* 25/9 (2004) 1301-1302.
- [11] E.T. Mickelson, C.B. Huffman, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave, Fluorination of single-wall carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett* 296/1-2 (1998), 188-194.
- [12] E. Unger, M. Liebau, G.S. Duesberg, A.P. Graham, F. Kreupl, R. Seidel, W. Hoenlein, Fluorination of carbon nanotubes with xenon difluoride, *Chem. Phys. Lett* 399 (2004) 280.
- [13] V. Datsyuka, M. Kalyvaa, K. Papagelis, J. Partheniosa, D. Tasis, A. Siokoua, I. Kallitsisa, C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon* 46 (2008) 833-840.
- [14] J. Kirk, Z. Ziegler, Z. Gu, H. Peng, E. L. Flor, R. H. Hauge, R. E. Smalley, Controlled Oxidative Cutting of Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 1541-1547.
- [15] K. C. Park, T. Hayashi, H. Tomiyasu, M. Endo, M. S. Dresselhaus, Progressive and invasive functionalization of carbon nanotube sidewalls by diluted nitric acid under supercritical conditions, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 407-411.

- [16] I. Daniel Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka, Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid, *Carbon* 43 (2005) 3124-3131.
- [17] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon* 46 (2008) 833-840.
- [18] M. N. Tchoul, W. T. Ford, G. Lolli, D. E. Resasco, S. Arepalli, Effect of Mild Nitric Acid Oxidation on Dispersability, Size, and Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Chem. Mater.* 2007, 19, 5765-5772
- [19] G. Schroeder (red), *Chemiczna funkcjonalizacja powierzchni dla potrzeb nanotechnologii*, CURSIVA, 2011.
- [20] Zgłoszenie patentowe nr 407887, Polski Urząd Patentowy.
- [21] A. D. Dobrzańska-Danikiewicz, W. Wolany, G. Benke, Z. Rdzawski, The new MWCNTs-rhenium nanocomposite, *Physica status solidi (b)* 251/12 (2014) 2485-2490.
- [22] Synthesis and characterization of Pt/MWCNTs nanocomposites, *Physica status solidi (b)* 250/12 (2013) 2569-2574.
- [23] A. D. Dobrzańska-Danikiewicz, M. Pawlyta, D. Łukowiec A Structure and Morphology of Nanocomposites Composed of Carbon Nanotubes with a Varying Fraction of Platinum Nanoparticles, *Advanced Materials Research* 939 (2014) 3-10.
- [24] W. Wolany, Opracowanie technologii wytwarzania i badanie nanokompozytów typu CNTs-NWs/NRs o specjalnych własnościach elektrycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, Gliwice, *praca w toku*.



## HYDRAZYDY WYBRANYCH KWASÓW KARBOKSYLOWYCH W SYNTEZIE PIĘCIOCZŁONOWYCH UKŁADÓW HETEROCYKLICZNYCH

Autorzy: Karolina Jasiak <sup>a</sup>, Monika Wróblowska <sup>a</sup>

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Agnieszka Kudelko, prof. Pol. Śl.

<sup>a</sup> Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii

Wydział Chemiczny

Politechnika Śląska

e-mail: Karolina.Jasiak@polsl.pl, Monika.Wröblowska@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** hydrazydy, 1,3,4-oksadiazole, ortoestry trietylowe, cyklokondensacja, synteza organiczna.

### Streszczenie:

Celem badań było opracowanie prostych i efektywnych procedur syntezy nowych, rozbudowanych układów heterocyklicznych, zawierających w swojej strukturze fragment 1,3,4-oksadiazolowy, sprzężony poprzez fragment etenyłowy z innymi pięcioczłonowymi ugrupowaniami heteroaromatycznymi takimi jak tiofen, furan i pirol. Produktami reakcji ortoestrów trietylowych z  $\alpha,\beta$ -nienasyconymi hydrazydami kwasowymi, zawierającymi w swojej strukturze pierścień furanowy, tiofenowy oraz pirolowy są pochodne 2-[2-(2-heteroarylo)etenyl]-1,3,4-oksadiazolu podstawione w pozycji 5 grupami alkilowymi i grupą fenyłową. Inną grupę pochodnych *N,N'*-diacylohydrazyny poddano reakcjom cyklodehydratacji przy pomocy tlenochlorku fosforu w środowisku bezwodnego toluenu celem syntezy symetrycznie podstawionych 2,5-bis[2-(2-heteroarylo)etenyl]-1,3,4-oksadiazoli. Opracowano dwie wydajne metodologie syntezy wysoce sprzężonych 1,3,4-oksadiazoli zawierających podstawniki aromatyczne oraz heteroetenylowe z zastosowaniem dostępnych handlowo halogenków aromatycznych.

## HYDRAZIDES OF SELECTED CARBOXYLIC ACIDS IN SYNTHESIS OF FIVE-MEMBERED HETEROCYCLES

**keywords:** hydrazides, 1,3,4-oxadiazoles, triethyl orthoesters, cyclocondensation, organic synthesis

## 1. Wprowadzenie

Obecnie na całym Świecie prowadzi się badania nad poszukiwaniem nowych związków o potencjalnej aktywności biologicznej. Są to w głównej mierze próby syntezy nowych leków i pestycydów, które są integralną częścią kompleksowego programu ochrony zdrowia. Nowo produkowane leki i środki ochrony roślin powinny charakteryzować się przede wszystkim niską toksycznością ale również wysoką selektywnością oraz powinny w łatwy sposób rozkładać się do związków nieaktywnych. Spośród wielu ugrupowań heterocyklicznych, te zawierające tlen, azot i siarkę, mają szansę spełnić wszystkie z wyżej wymienionych wymogów. Doskonałymi potencjalnymi inicjatorami przedstawionych układów heterocyklicznych są reagenty hydrazydowe.<sup>1</sup> Związki te otrzymuje się głównie w reakcji hydrazyny i różnych pochodnych kwasów karboksylowych takich jak: halogenki kwasowe, bezwodniki czy estry. Hydrazydy jak i ich pochodne cieszą się nieustannym zainteresowaniem ze względu na fakt, iż są prostymi i tanimi koreagentami w syntezie wielu struktur heterocyklicznych, ale również ze względu na możliwości stosowania jako produktów finalnych w przemyśle i medycynie.<sup>2</sup> Reagenty hydrazydowe posiadające reaktywne ugrupowania nukleofilowe, bądź wiązania podwójne w pozycji  $\alpha$ , które stanowią dodatkowe centra reakcyjne, kreują większe możliwości syntetyczne. Na ich fundamentie syntezować można ugrupowania cykliczne posiadające nie tylko hydrazydowe atomy azotu, ale również inne heteroatomy. Strukturę pierścienia oraz jego podstawniki można modyfikować przy pomocy odpowiednich koreagentów, takich jak ortoestry czy halogenki kwasowe.

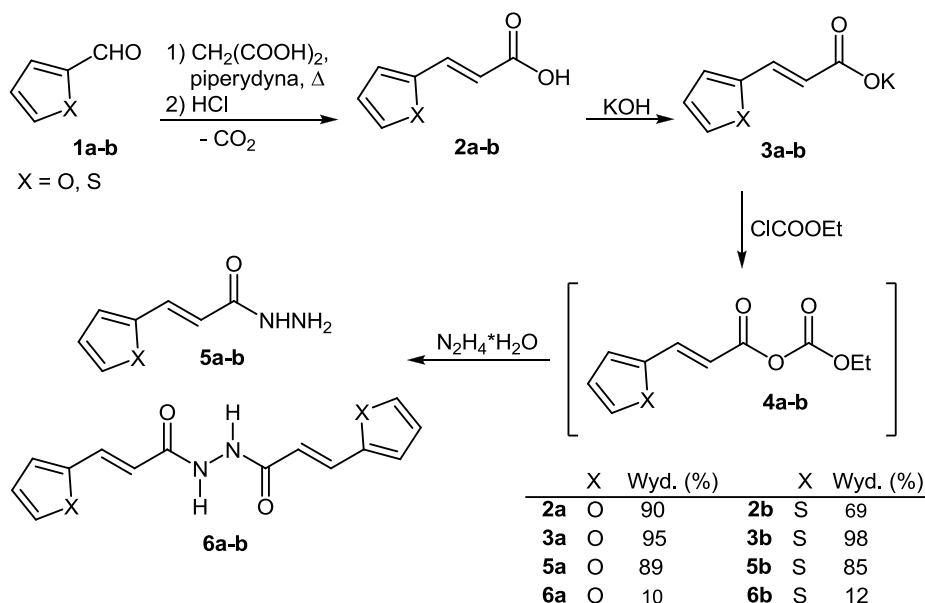
1,3,4-Oksadiazole zaliczane są do grupy pięcioczłonowych, aromatycznych związków heterocyklicznych, zawierających w pierścieniu jeden atom tlenu i dwa atomy azotu. Wiele spośród układów tego typu wykazuje wysoką i różnokierunkową aktywność biologiczną, która sprawia, że związki te stosowane są w przemyśle farmaceutycznym jako środki o działaniu antybakteryjnym, antywirusowym, przeciwzapalnym, przeciwbólowym, antykonwulsyjnym czy antydepresyjnym.<sup>3</sup> Znane są również pochodne wykorzystywane w leczeniu nowotworów i AIDS.<sup>4</sup> 1,3,4-Oksadiazole znajdują ponadto zastosowanie w rolnictwie jako herbicydy, fungicydy czy insektycydy.<sup>5</sup> Stosowane są również w przemyśle do produkcji polimerów termoizolacyjnych, środków pianotwórczych, rozjaśniaczy optycznych oraz środków antykorozyjnych.<sup>6</sup> Sprzężone układy  $\pi$ -elektronowe, zawierające w swojej strukturze elektrodeficytowy pierścień 1,3,4-oksadiazolowy, charakteryzują się doskonałymi zdolnościami transportowania elektronów i znacznie większą wydajnością świetlną niż konwencjonalne emitery fluorescencji wykorzystujące krzem i jego roztwory stałe (krzem domieszkowany). W związku z tym używane są jako monomery do produkcji emiterów fluorescencyjnych w organicznych diodach elektroluminescencyjnych, ogniwach fotowoltaicznych, licznikach scyntylacyjnych oraz materiałach światłoczułych.<sup>6</sup> Ponadto wiele badanych do tej pory związków organicznych stosowanych w elektronice charakteryzuje się słabą przetwarzalnością oraz niską stabilnością termiczną i chemiczną. Powoduje to konieczność poszukiwania nowych materiałów organicznych, których właściwości fizykochemiczne mogą być łatwo modyfikowane.

Synteza układów zawierających w swojej strukturze fragment 1,3,4-oksadiazolowy została opisana po raz pierwszy przez Ainswortha w latach 50 ubiegłego wieku.<sup>7</sup> Do najpopularniejszych metod konstrukcji szkieletu 1,3,4-oksadiazolowego należą przemiany oparte o *N,N'*-diacylohydrazyny oraz *N*-acylohydrazony. Typowymi czynnikami odwadniającymi w reakcji cyklodehydratacji *N,N'*-diacylohydrazyn są: PPA,<sup>8</sup>  $H_2SO_4$ ,<sup>9</sup>  $SOCl_2$ ,<sup>10</sup>  $POCl_3$ ,<sup>11</sup>  $P_2O_5$ ,<sup>12</sup>  $(CF_3SO_2)_2O$ ,<sup>13</sup>  $BF_3 \cdot OEt_2$ ,<sup>14</sup> odczynnik Burgessa.<sup>15</sup> Pochodne 1,3,4-oksadiazolu można otrzymać także w wyniku utleniającej cyklizacji *N*-acylohydrazonów przy pomocy czynników utleniających takich jak: CAN,<sup>16</sup>  $KMnO_4$ ,<sup>17</sup>  $FeCl_3$ ,<sup>18</sup>  $Br_2$ ,<sup>19</sup>  $PbO_2$ ,<sup>20</sup> chloramina T,<sup>21</sup>  $HgO/I_2$ <sup>22</sup> czy związki hyperwalencyjnego jodu.<sup>23</sup> Do metod syntezy układów tego typu należą również reakcje cyklokondensacji hydrazydów kwasowych z kwasami karboksylowymi<sup>24</sup> lub ortoestrami<sup>25</sup> w obecności kwasowego katalizatora. Inne opisane procedury obejmują *N*-acylowanie tetrazoli,<sup>26</sup> reakcje heterocyklizacji semikarbazydów, tiosemikarbazydów i selenosemikarbazydów<sup>27</sup> oraz transformacje 1,2,4-oksadiazoli pod wpływem promieniowania UV.<sup>28</sup> Ostatnio w literaturze pojawiły się również doniesienia o syntezie hybryd 1,3,4-oksadiazolowych na podłożu stałym.<sup>29</sup>

## 2. Omówienie wyników badań

Prekursorami hybryd 1,3,4-oksadiazolowych były hydrazydy wybranych  $\alpha,\beta$ -nienasyconych kwasów karboksylowych otrzymywane z odpowiednich handlowo dostępnych heteroaromatycznych aldehydów

w kilkietapowej sekwencji przemian według znanych procedur syntetycznych (Schemat 1). Wyjściowe aldehydy: 2-furylowy (**1a**) i 2-tienylowy (**1b**) poddano reakcji z kwasem malonowym w środowisku pirydyny i katalitycznych ilości piperyny. W wyniku kondensacji typu Knoevenagla i następczej dekarboksylacji produktu pośredniego otrzymano z wysokimi wydajnościami  $\alpha,\beta$ -nienasycone kwasy karboksylowe: kwas 3-(2-furylo)-2-propenowy (**2a**) i kwas 3-(2-tienylo)-2-propenowy (**2b**). Kwasy te przekształcono następnie w hydrazydy kwasowe **5a-b** poprzez mieszany bezwodnik **4a-b**, uzyskiwany w reakcji soli potasowej **3a-b** odpowiedniego kwasu z chloromrówczanem etylu w środowisku acetonitrylu. Bezwodnik ten rozszczał do pożądanego hydrazynu w niskich temperaturach przy pomocy wodzianu hydrazyny, wprowadzonego jednorazowo do mieszaniny reakcyjnej. W przemianach tych tworzyły się równolegle znaczne ilości wysokotopliwych, symetrycznie podstawionych  $N,N'$ -diacylohydrazyn **6a-b** – produktów substytucji zachodzącej w cząsteczce bezwodnika pod wpływem wodzianu hydrazyny, pełniącego funkcję bidentnego czynnika nukleofilowego.



**Schemat 1.** Synteza prekursorów hybryd 1,3,4-oksadiazolowych **5a-b** i **6a-b**.

Zastosowanie nadmiarowej ilości wodzianu hydrazyny w reakcji z solą potasową kwasu 3-(2-furylo)-2-propenowego (**3a**) i chloromrówczanem etylu doprowadziło do podwyższenia wydajności hydrazynu **5a** (Tabela 1). Ponadto liczba stosowanych rozpuszczalników jest ograniczona, ponieważ pośredni bezwodnik **4a-b** jest relatywnie reaktywnym związkem. Najwyższe wydajności tworzenia hydrazynów **5a-b** zaobserwowano w przypadku przemian prowadzonych z nadmiarem wodzianu hydrazyny w rozpuszczalniku polarnym taki jak acetonitryl.

**Tabela 1.** Optymalizacja warunków syntezy hydrazynu kwasu 3-(2-furylo)-2-propenowego (**5a**)

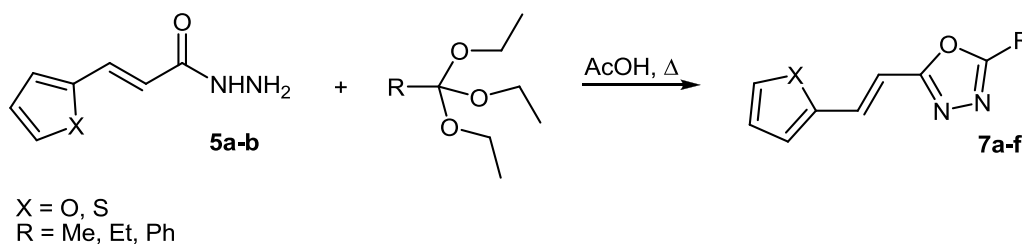
Próba	Stosunek molowy <b>3a</b> /ClCOOEt/ $N_2H_4 \cdot H_2O$	Rozpuszczalnik	Produkt <b>5a</b>
			Wyd. <sup>a</sup> (%)
<b>1</b>	1:1:1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	35
<b>2</b>	1:1:2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	58
<b>3</b>	1:1:2	THF	86
<b>4</b>	1:1:2	MeCN	89

<sup>a</sup> Wydajność względem wyjściowego kwasu 3-(2-furylo)-2-propenowego (**2a**).



Otrzymane hydrazydy kwasowe **5a-b** ogrzewano z komercyjnie dostępnymi ortoestrami: ortoocetaniem, ortopropionianem i ortobenzoesanem trietylu ( $R = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ) w obecności lodowatego kwasu octowego. W wyniku reakcji otrzymano kilka pochodnych 2-[2-(2-furylo)etenyl]-1,3,4-oksadiazolu **7a-c** i 2-[2-(2-tienylo)etenyl]-1,3,4-oksadiazolu **7d-f**, podstawionych w pozycji 5 grupami alkilowymi i grupą fenyłową (Tabela 2). Najwyższe wydajności zaobserwowano w przypadku przemian prowadzonych z udziałem ortobenzoesanu trietylu, efektem których było utworzenie trwałych i rozbudowanych układów sprzężonych (**7c**: 84%, **7f**: 89%).

**Tabela 2.** Reakcje hydrazynu kwasu 3-(2-furylo)-2-propenowego (**5a**) lub hydrazynu kwasu 3-(2-tienylo)-2-propenowego z ortoestrami trietyłowymi.



Produkt	X	R	Temperatura (°C)	Czas (h)	Wyd. <sup>a</sup> (%)	Tt (°C)
<b>7a</b>	O	Me	120	4.0	68	110-112
<b>7b</b>	O	Et	125	3.0	76	90-92
<b>7c</b>	O	Ph	150	1.5	84	117-119
<b>7d</b>	S	Me	120	3.5	72	101-103
<b>7e</b>	S	Et	125	3.0	83	61-63
<b>7f</b>	S	Ph	150	1.5	89	108-110

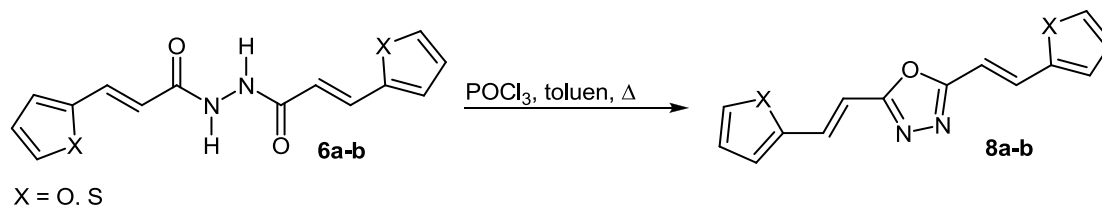
<sup>a</sup> Wydajność względem wyjściowego hydrazynu **5a-b**.

W porównaniu do prowadzonych przez nas wcześniej badań nad syntezą 2-styrylo-1,3,4-oksadiazoli w reakcjach hydrazynu kwasu cynamonowego z ortoestrami trietylu,<sup>25c</sup>  $\alpha,\beta$ -nienasycone hydrazydy kwasowe zawierające w swojej strukturze pierścień furanowy lub tiofienowy są układami znacznie bardziej reaktywnymi. Pełne przereagowanie w kierunku pożądaných 1,3,4-oksadiazoli osiągnięto w przypadku relatywnie mniej reaktywnych ortoestrów alkilowych już po czasie 3-4 godzin, podczas gdy w reakcjach z udziałem kwasu cynamonowego potrzeba było 40 godzin konwencjonalnego ogrzewania w środowisku lodowatego kwasu octowego.<sup>25c</sup>

W trakcie syntezy hydrazydów **5a-b** w reakcji soli potasowej **3a-b** odpowiedniego  $\alpha,\beta$ -nienasyconego kwasu karboksylowego z chloromrówczanem etylu i wodzianem hydrazyny otrzymano dodatkowo symetrycznie podstawione  $N,N'$ -diacylohydrazydy **6a-b** (Schemat 1). Ta szczególna grupa pochodnych, otrzymywana zwykle w prosty sposób z wysokimi wydajnościami w reakcjach chlorków kwasowych lub bezwodników z hydrazydami, wykorzystywana jest szeroko w syntezie pochodnych 1,3,4-oksadiazolu. Typowymi czynnikami w reakcjach cyklodehydratacji układów tego typu są zwykle: tlenochlorek fosforu, chlorek tionylu, kwas polifosforowy, eterat trifluoroboru.  $N,N'$ -Diacylohydrazydy **6a-b** uzyskane z odpowiednich  $\alpha,\beta$ -nienasyconých kwasów karboksylowych **2a-b** ogrzewano z tlenochlorkiem fosforu w środowisku bezwodnego toluenu przez

godzinę. W wyniku reakcji cyklodehydratacji otrzymano z wysokimi wydajnościami rozbudowane, sprzężone układy aromatyczne – symetrycznie podstawione 2,5-bis[2-(2-heteroarylo)etenyl]-1,3,4-oksadiazole **8a-b** (72-89%, Tabela 3).

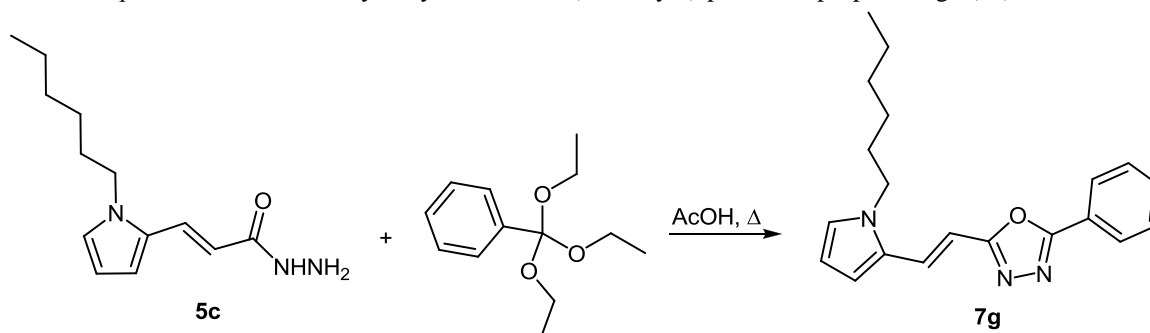
**Tabela 3.** Synteza 2,5-bis[2-(2-furylo)etenyl]-1,3,4-oksadiazolu (**8a**) i 2,5-bis[2-(2-tienylo)etenyl]-1,3,4-oksadiazolu (**8b**) z odpowiednich *N,N'*-diacylohydrazyn **6a-b**



Produkt	X	Temperatura (°C)	Czas (h)	Wyd. <sup>a</sup> (%)	Tt (°C)
<b>8a</b>	O	110	1	72	179-181
<b>8b</b>	S	110	1	89	173-176

<sup>a</sup> Wydajność względem wyjściowej *N,N'*-diacylohydrazyny **6a-b**.

Kontynuując nasze badania nad wykorzystaniem  $\alpha,\beta$ -nienasyconych hydrazydów kwasowych w syntezie sprzężonych pochodnych 2-[2-(2-heteroarylo)etenyl]-1,3,4-oksadiazolu postanowiliśmy zająć się w dalszej kolejności układami, które w pozycji  $\alpha$  posiadają ugrupowanie piroliloetenylowe. Jednakże już na pierwszym etapie prowadzonych badań pojawił się problem z syntezą kwasu 3-(2-pirolilo)-2-propenowego. Reaktywny atom wodoru przy atomie w pierścieniu pirolowym przeszkadzał przemianie zasadniczej – kondensacji Knoevenagla i następczej dekarboksylacji, zamiast tego obserwowano tworzenie produktów polimeryzacji. Aby zapobiec niepożądanym przemianom zabezpieczono pierścieniowy atom azotu w reakcji alkilowania za pomocą jodku heksylu. Otrzymano w ten sposób *N*-heksylo-2-pirolokarbalddehyd. Próby syntezy kwasu 3-(*N*-heksylo)-pirolilo-2-propenowego, następnie hydrazynu i w końcowym etapie w reakcji z ortobenzoesanem trietylu pochodnej 5-fenyl-2-[2-(*N*-heksylo-2-pirolilo)etenyl]-1,3,4-oksadiazolu (**7g**) zakończyły się powodzeniem (Schemat 2). W wyniku siedmiogodzinnego ogrzewania otrzymano pożądaną produkt z niską wydajnością (20%). Z uwagi na znacznie mniejszą reaktywność w przedmiotowych reakcjach ortoestrów alkilowych nie prowadzono przemian z udziałem hydrazynu kwasu 3-(*N*-heksylo)-pirolilo-2-propenowego (**5c**).

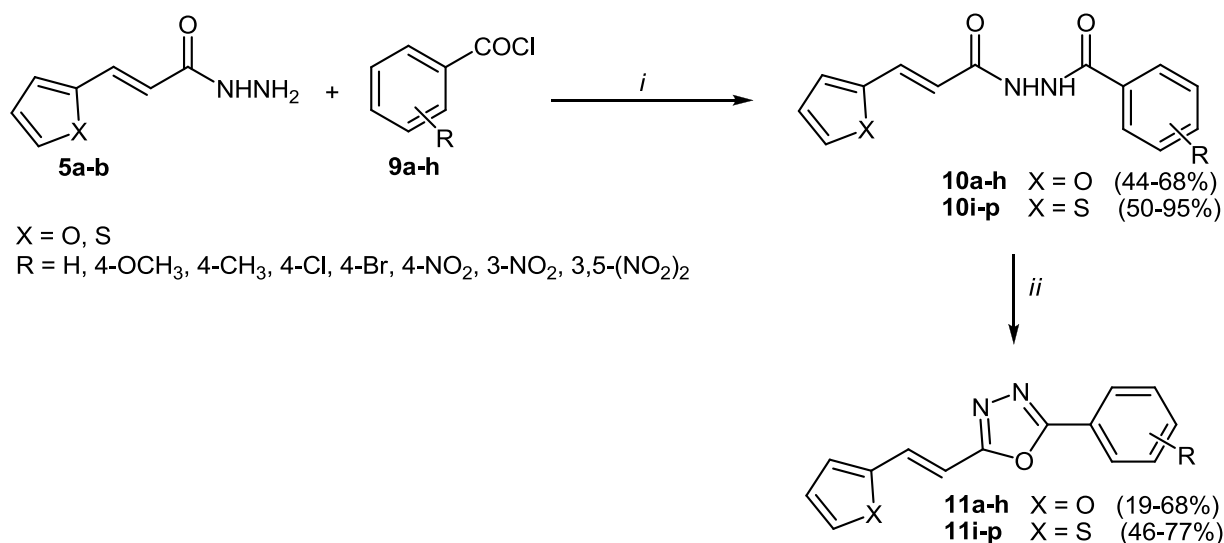


**Schemat 2.** Synteza 5-fenyl-2-[2-(*N*-heksylo-2-pirolilo)etenyl]-1,3,4-oksadiazolu (**7g**).

Ze względu na ograniczoną ilość dostępnych handlowo ortoestrów trietylowych poddano reakcji hydrazyny wybranych  $\alpha,\beta$ -nienasyconych kwasów karboksylowych **5** i chlorki aromatycznych kwasów karboksylowych **9**. Pierwszą grupę związków **5** otrzymano w kilkuetapowej sekwencji przemian z dostępnych handlowo

aromatycznych aldehydów: aldehydu 2-furylowego (**1a**) i 2-tienylowego (**1b**) według wcześniej opisanej procedury. Drugą grupę reagentów stanowiły chlorki wybranych aromatycznych kwasów karboksylowych **9** podstawionych w pozycji 4 i 3 grupami zarówno elektronodonorowymi jak i elektronoakceptorowymi.

Syntezę pochodnych 1,3,4-oksadiazolu realizowano w sekwencji dwuetapowej poprzez odpowiednie *N,N'*-diacylohydrazyny **10**. Przemiany prowadzono w układzie dwufazowym woda-toluen w temperaturze pokojowej w obecności NaHCO<sub>3</sub> jako czynnika wiążącego wydzielający się chlorowódór. Rozpuszczone w środowisku wodnym hydrazyny kwasów 3-(2-heteroarylo)-2-propenowych traktowano toluenowymi roztworami komercyjnie dostępnych chlorków kwasowych **9a-h**. Krystaliczne produkty reakcji **10a-p** wypadały z mieszaniny reakcyjnej natychmiast po zmieszaniu i były oczyszczane metodą krystalizacji z etanolu. W wyniku reakcji otrzymano z wysokimi wydajnościami szereg nieopisanych dotąd w literaturze pochodnych *N*-arylo-*N'*-[3-(2-heteroarylo)-2-propenoylo]hydrazyn (44-95%, Tabela 4).



**Schemat 3.** Synteza *N,N'*-diacylohydrazyn **10a-p** i 5-arylo-2-[2-(2-heteroarylo)etenyl]-1,3,4-oksadiazoli **11a-p**. Reagenty i warunki: (i) NaHCO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, toluen, 0-10 °C, 2 h; (ii) POCl<sub>3</sub>, toluen, reflux, 2 h.

Acykliczne *N,N'*-diacylohydrazyny ogrzewano następnie z tlenochlorkiem fosforu POCl<sub>3</sub> w środowisku bezwodnego toluenu w wyniku czego otrzymano ze zróżnicowanymi wydajnościami rozbudowane sprzężone układy aromatyczne: pochodne 5-fenyl-2-[2-(2-furylo)etenyl]-1,3,4-oksadiazolu (**11a-h**, 19-68%, Tabela 4) i 5-fenyl-2-[2-(2-tienylo)etenyl]-1,3,4-oksadiazolu (**11i-p**, 46-77%, Tabela 4) podstawione we fragmencie benzenowym podstawnikami elektronodonorowymi i elektronoakceptorowymi. Stosowany w przemianie tlenochlorek fosforu należy do jednych z najczęściej stosowanych czynników cyklodehydratujących z uwagi na dostępność, niską cenę i fakt, iż produkty uboczne reakcji są łatwe do usunięcia ze środowiska reakcyjnego.

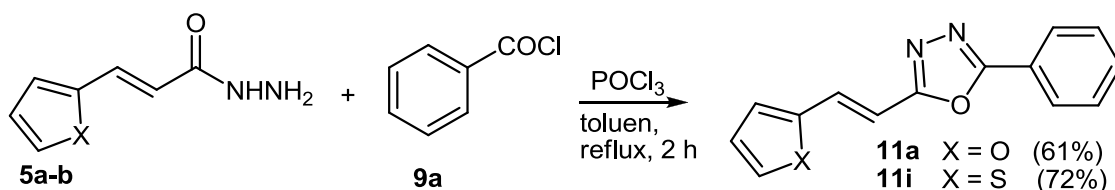
**Tabela 4.** *N,N'*-Diacylohydrazyny **10a-p** i 5-arylo-2-[2-(2-heteroarylo)etenyl]-1,3,4-oksadiazole **11a-p** otrzymane z hydrazydów kwasów 3-(2-heteroarylo)-2-propenowych **5a-b** i chlorków kwasowych **9a-g**

Związek	X	R	<i>N,N'</i> -Diacylohydrazyny <b>10</b>		5-Arylo-2-podstawione-1,3,4-oksadiazole <b>11</b>	
			Wyd. <sup>a</sup> (%)	Tt (°C)	Wyd. <sup>a</sup> (%)	Tt (°C)
<b>a</b>	O	H	64	146-148	19	115-116
<b>b</b>	O	4-OCH <sub>3</sub>	44	217-219	45	177-179
<b>c</b>	O	4-CH <sub>3</sub>	68	215-217	31	105-107
<b>d</b>	O	4-Cl	56	227-229	44	152-154
<b>e</b>	O	4-Br	48	221-222	34	144-146
<b>f</b>	O	4-NO <sub>2</sub>	53	242-244	68	194-195
<b>g</b>	O	3-NO <sub>2</sub>	44	254-255	31	202-203
<b>h</b>	O	3,5-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	50	243-245	63	214-215
<b>i</b>	S	H	65	211-213	48	110-113

<b>j</b>	S	4-OCH <sub>3</sub>	50	217-218	77	153-155
<b>k</b>	S	4-CH <sub>3</sub>	91	216-218	46	121-122
<b>l</b>	S	4-Cl	77	227-229	76	158-161
<b>m</b>	S	4-Br	95	235-237	65	156-157
<b>n</b>	S	4-NO <sub>2</sub>	75	267-268	64	210-212
<b>o</b>	S	3-NO <sub>2</sub>	58	198-200	69	174-175
<b>p</b>	S	3,5-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	61	> 350	58	237-238

<sup>a</sup> Wydajność w odniesieniu do substratu – hydrazynu kwasu 3-(2-heteroarylo)-2-propenowego **5**.

Generalnie, w obrębie dwóch serii reakcyjnych (X = O, S) znacznie wyższe wydajności tworzenia zarówno acyklicznych *N,N'*-diacylohydrazyn **10** jak również finalnych 1,3,4-oksadiazoli **11** obserwowano w przypadku przemian prowadzonych z udziałem pochodnych zawierających w swojej strukturze znacznie trwalszy pierścień tiofenowy (**10i-p**: 50-95%, **11i-p**: 48-77%, Tabela 4). Postanowiliśmy również sprawdzić możliwość syntezy wybranych pochodnych 1,3,4-oksadiazolu w wariantcie jednonacyniowym. Badaniom poddano dwa podstawowe hydrazyny: hydrazyn kwasu 3-(2-furylo)-2-propenowego (**5a**) i hydrazyn kwasu 3-(2-tienylo)-2-propenowego (**5b**) oraz chlorek benzoilu (**9a**) - układy, które w przemianie dwuetapowej dawały pochodne 1,3,4-oksadiazolu z najniższymi wydajnościami (**11a**: 12%, **11i**: 31%, Tabela 4). Do zawiesiny hydrazynu **5a-b** w suchym toluenie wkraplano w temperaturze pokojowej roztwór chlorku benzoilu (**9a**) w toluenie a następnie POCl<sub>3</sub> i utrzymywano całość w stanie wrzenia przez 2 godziny. Po odparowaniu rozpuszczalnika i nadmiarowego POCl<sub>3</sub> oraz rozdzieleniu mieszaniny poreakcyjnej uzyskano finalne produkty heterocykliczne **11a** i **11i** ze znacznie wyższymi wydajnościami aniżeli w procedurze dwustopniowej (**11a**: 61%, **11b**: 72%, Schemat 4).



**Schemat 4.** Synteza one-pot 5-fenyl-2-[2-(2-furylo)etenyl]-1,3,4-oksadiazolu (**11a**) i 5-fenyl-2-[2-(2-tienylo)etenyl]-1,3,4-oksadiazolu (**11i**)

### 3. Wnioski

Opracowano proste i efektywne procedury syntezy nowych, rozbudowanych układów heterocyklicznych, zawierających w swojej strukturze fragment 1,3,4-oksadiazolowy, sprzężony poprzez fragment etenyłowy z innymi pięciocłonowymi ugrupowaniami heteroaromatycznymi takimi jak tiofen, furan i pirol. Produktami reakcji ortoestrów trietylowych z  $\alpha,\beta$ -nienasyconymi hydrazynami kwasowymi, zawierającymi w swojej strukturze pierścień furanowy, tiofenowy oraz pirolowy są pochodne 2-[2-(2-heteroarylo)etenyl]-1,3,4-oksadiazolu podstawione w pozycji 5 grupami alkilowymi i grupą fenylową. Natomiast *N,N'*-diacylohydrazyny poddano reakcjom cyklodehydratacji przy pomocy tlenochlorku fosforu w środowisku bezwodnego toluenu celem syntezy symetrycznie podstawionych 2,5-bis[2-(2-heteroarylo)etenyl]-1,3,4-oksadiazoli. W ramach badań opracowano również dwie inne wydajne metodologie syntezy wysoce sprzężonych 1,3,4-oksadiazoli zawierających podstawniki aromatyczne oraz heteroetenylowe z zastosowaniem dostępnych handlowo halogenków aromatycznych. Uproszczona procedura syntetyczna (one-pot) obok wyższych wydajności heterocyklicznych produktów finalnych pozwala znacznie skrócić czas reakcji i uniknąć dodatkowych czynności związanych z wydzieleniem produktów pośrednich, odpowiednich *N,N'*-diacylohydrazyn. Nowe, nieopisane dotąd w literaturze związki, zarówno *N,N'*-diacylohydrazyny jak i 5-arylo-2-[2-(2-heteroarylo)etenyl]-1,3,4-oksadiazole zostały w pełni scharakteryzowane za pomocą typowych metod spektroskopowych i analizy elementarnej.

#### 4. Literatura

- [1] Paulsen, H.; Stoye, D. *Amides*; Zabicky, J., Ed.; Interscience Publishers: London- New York – Sydney – Toronto, 1970; Ch. 10, p 515.
- [2] (a) Rollas, S.; Kucukguzel, S. G. *Molecules* **2007**, *12*, 1910; (b) Wenner, W. *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1333; (c) Degner, E.; Scheinpflug, H.; Schmelzer, H. G. Brit. Patent 1 085 474, 1967.
- [3] (a) Suwiński, J.; Szczepankiewicz, W. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*; Katritzky, A. R.; Ramsden, C. A.; Scriven, E. F. V.; Taylor, R. J. K., Ed.; Chap. 6; Elsevier Science Ltd.: Oxford, 2008; Vol. 5, p 398; (b) Palaska, E.; Sahin, G.; Kelicen, P.; Tugbadurlu, N.; Altinok, G. *IL Farmaco* **2002**, *57*, 101; (c) Dogan, H.; Daran, A.; Rollas, S.; Sener, G.; Uysal, M. K.; Gulen, D. *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *10*, 2893; (d) Adelstein, G. W.; Yen, Ch. H.; Dajani, E. Z.; Bianchi, R. G. *J. Med. Chem.* **1976**, *19*, 1221; (e) Brown, P.; Best, D. J.; Broom, N. J. P.; Cassels, R.; Bhanlon, P. J.; Mitchell, T. J.; Osborne, N. F.; Wilson, J. M. *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 2563; (f) Angelini, I.; Angelini, L.; Sparaco, F. Brit. Patent 1 161 801, 1969; *Chem. Abstr.* **1969**, *71*, 112937; (g) Almasirad, A.; Tabatabai, S. A.; Faizi, M.; Goering, B. K. Ph.D. Dissertation, Cornell University, 1995.
- [4] (a) Holla, B. S.; Poojary, K. N.; Bhat, K. S.; Ashok, M.; Poojary, B. *Indian J. Chem.* **2005**, *44B*, 1669; (b) Kumar, D.; Sundaree, S.; Johnson, E.O.; Shah, K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 4492; (c) El-Emam, A. A.; Al-Deeb, O. A.; Al-Omar, M.; Lehmann, *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 5107; (d) El-Sayeda, W. A.; El-Essawy, F. A.; Alib, O. M.; Nasr, B. S.; Abdalla, M. M.; Abdel-Rahman, A. A. Z. *Naturforsch.* **2009**, *64C*, 773. Buchanan, J. G.; Sable, H. Z. In *Selective Organic Transformations*; Thyagarajan, B. S., Ed.; Wiley-Interscience: New York, 1972; Vol. 2, pp 1–95.
- [5] (a) Zheng, X.; Li, Z.; Wang, Y.; Chen, W.; Huang, Q.; Liu, C.; Song, G. *J. Fluorine Chem.* **2003**, *123*, 163; (b) Zou, X. J.; Lai, L. H.; Zhang, Z. X. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 3757.
- [6] (a) Schulz, B.; Orgzall, I.; Freydank, A.; Xii, C. *Advances in Colloid and Interface Science* **2005**, *116*, 143; (b) Chen, Z. K.; Meng, H.; Lai, Y. H.; Huang, W. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4351; (c) Tamoto, N.; Adachi, C.; Nagai, K. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1077; (d) Sinigersky, V.; Wegner, G.; Schopov, I. *Eur. Polym. J.* **1993**, *29*, 617.
- [7] Ainsworth, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1148.
- [8] Tully, W. R.; Cardner, C. R.; Gillespie, R. J.; Westwood, R. *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 2060.
- [9] Short, F. W.; Long, L. M. *J. Heterocycl. Chem.* **1969**, *6*, 707.
- [10] (a) Kerr, N. V.; Ott, D. G.; Hayes, F. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 186; (b) Al-Talib, M.; Tashtoush, H.; Odeh, N. *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 1811.
- [11] a) Klinsberg, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5786; (b) Theocharis, A. B.; Alexandrou, N. E. *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, *27*, 1685.
- [12] Carlsen, H. J.; Jorgensen, K. B. *J. Heterocycl. Chem.* **1994**, *31*, 805.
- [13] Liras, S.; Allen, M. P.; Segelstein, B. E. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 437.
- [14] Tandon, V. K.; Chhor, R. B. *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 1727.
- [15] Brain, C. T.; Paul, J. M.; Loong, Y.; Oakley, P. J. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3275.
- [16] Dabiri, M.; Salehi, P.; Baghbanzadeh, M.; Bahramnejad, M. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6983.
- [17] Rostamizadeh, S.; Ghasem Housaini, S. A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8753.
- [18] Mruthyunjayaswamy, B. H. M.; Shantaveerappa, B. K.; *Indian J. Heterocycl. Chem.* **1998**, *8*, 31.
- [19] Werber, G.; Bucherri, F.; Noto, R.; Gentile, M. *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, *14*, 1385.
- [20] Milcent, R.; Barbier, G. *J. Heterocyclic. Chem.* **1983**, *20*, 77.
- [21] Jedlovská, E.; Lesko, J. *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1879.
- [22] Faidallah, H. M.; Sharshira, E. M.; Basaif, S. A.; Ba-Oum, A. E. K. A. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2002**, *177*, 67.
- [23] (a) Dess, D. B.; Martin, J. C. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155; (b) , D. B.; Martin, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7277; (c) Yang, R. Y.; Dai, L. X. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3381; (d) Rao, V. S.; Sekhar, K. *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 2153; (e) Shang, Z.; Reiner, J.; Chang, J.; Zhao, K. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2701; (f) Shang, Z. *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 2927; (g) Prabhu, G.; Sureshbabu, V. V. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4232.



- [24] Rajapakse, H. A.; Zhu, H.; Young, M. B.; Mott, B. T. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4827.
- [25] (a) Kudelko, A.; Zieliński, W.; Ejsmont, K. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 7838; (b) Kudelko, A. *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 3616; (c) Kudelko, A.; Zieliński, W. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 76.
- [26] (a) Dupau, P.; Epple, R.; Thomas, A. A.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 421; (b) Huisgen, R.; Sauer, J.; Sturm, H. J.; Markgraf, J. H. *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2106.
- [27] (a) Shaker, R. M.; Mahmoud, A. F.; Abdel-Latif, F. F. *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **2005**, *180*, 397; (b) Zarghi, A.; Hajimahdi, Z.; Mohebbi, S.; Rashidi, H.; Mozaffari, S.; Sarraf, S.; Faizi, M.; Tabatabaee, S. A.; Shafiee, A. *Chem. Pharm. Bull.* **2008**, *56*, 509; (c) Xie, Y.; Liu, J.; Yang, P.; Shi, X.; Li, J. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 5369.
- [28] Buscemi, S.; Pace, A.; Pibiri, I.; Vivona, N. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6253.
- [29] (a) Brown, B. J.; Clemens, I. R.; Neesom, J. K. *Synlett* **2000**, 131; (b) Brain, C. T.; Brunton, Sh. A. *Synlett* **2001**, 382; (c) Brain, C. T.; Paul, J. M.; Loong, Y.; Oakley, P. J. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3275; (d) Wipf, P.; Venkatraman, S. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4659; (e) Coppo, F. T.; Evans, K. A.; Graybill, T. L.; Burton, G. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3257.



## RUSZTOWANIA TKANKOWE WYKORZYSTYWANE W STOMATOLOGII

Autorzy: mgr inż. Magdalena Zorychta, mgr inż. Justyna Wiśniewska, mgr inż. Katarzyna Basa

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Jarosław Żmudzki

Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

Wydział Mechaniczny Technologiczny

Politechnika Śląska

e-mail: magdalena.zorychta@polsl.pl

**Słowa Kluczowe:** skafoldy, inżynieria tkankowa, stomatologia, nowoczesne technologie, sztuczna tkanka

### Streszczenie:

W artykule przedstawiono rolę inżynierii tkankowej ze szczególnym uwzględnieniem rusztowań dla regenerującej się tkanki.

We wstępie przybliżono tematykę inżynierii stomatologicznej i scharakteryzowano rolę układu stomatognatycznego. Poruszono kwestie higieny jamy ustnej z uwzględnieniem aspektów historycznych, oraz zaprezentowano konsekwencje zaniedbania pielęgnacji zębów i dziąseł.

W dalszej części opisano znaczenie skafoldów oraz zasadę ich działania, pełnione funkcje oraz zaprezentowano wymagania, które muszą spełniać. Przybliżono metodę „rapid prototyping” i proces rekonstrukcji tkanki przy użyciu rusztowań. Zaprezentowano także etapy doboru materiału oraz opisano indywidualne cechy i własności z uwzględnieniem podziału na skafoldy syntetyczne i naturalne.

W ostatniej części kluczowej, poruszono temat bezpośredniej roli skafoldów jako implanty stomatologiczne. Po wstępie objaśniającym budowę zęba, opisano proces wzrostu nowych komórek w miejscu ubytku tkanki po umieszczeniu rusztowania.

## SCAFFOLDS USED IN DENTISTRY

**Keywords:** scaffold, tissue engineering, dentistry, new technologies, artificial tissue

## Wstęp

Stomatologia jest jedną z głównych dziedzin nauk medycznych, zajmującą się szeroko pojętym leczeniem, funkcjonowaniem i badaniem układu stomatognatycznego człowieka. Oznacza to analizę wieloelementowego zespołu części anatomicznych, sterowanego przez ośrodkowy układ nerwowy [1]. Głównym elementem układu stomatognatycznego jest żuchwa składająca się z trzonu i wychodzących z niego dwóch gałęzi zakończonych wyrostkami (stawowym i mięśniowym) [2]. Poprawne działanie układu stomatognatycznego, jest niezbędne do funkcjonowania organizmu.



Rysunek 14.1. Układ stomatognatyczny i jego zadania

Wraz z żuchwą istotną rolę w rozdrabnianiu pokarmu pełni uzębienie. Jest to rodzaj tkanki, który mimo tysięcy lat ewolucji organizmu gatunku *Homo sapiens*, nie uległ widocznej zmianie. O postępie rozwojowym w tym zakresie, może świadczyć jedynie zmiana masy kostnej w obszarach przynależących do kości szczęki i żuchwy [3].

Niegdyś o zęby dbano przy pomocy świeżo zerwanych gałązek drzew, których jeden koniec rozgryzano na wzór małej miotełki wymiatającej resztki jedzenia. Gatunki drzew dobierano w taki sposób, aby ich soki posiadały właściwości aromatyczne i bakteriobójcze. Z biegiem czasu szczoteczki przechodziły kolejne modyfikacje: od wyposażenia jej w specjalny szpikulec pełniący rolę wykałaczki, po – najbardziej przypominającą ówczesną formę – kość bydlęcą wyposażoną we włosie ze szczeciny świńskiej przymocowanej do rączki małymi drucikami [5]. Mimo postępów cywilizacyjnych i wiążącej się z tym zmiany sposobów dbania o higienę jamy ustnej, kwestia chorób zębów i dziąseł wciąż stanowi swego rodzaju powszechny problem.

Niedbałość o higienę jamy ustnej, ma swoje poważne konsekwencje w postaci chorób zębów, które w najłagodniejszej formie prowadzą do próchnicy. Ona sama w przypadku zaniedbania może skutkować m.in. chorobami dziąseł, ich nadwrażliwością lub zapaleniem, paradontozą, ropniem. Każda z przypadłości może mieć swoje konsekwencje w pojedynczej, częściowej lub całkowitej utracie uzębienia.

Uszkodzenia układu stomatognatycznego lub braki jego poszczególnych elementów, bez względu na przyczynę ich powstania, w znacznym stopniu utrudniają poprawne funkcjonowanie organizmu człowieka. Naprzeciw temu problemowi wyszła nowa, szybko rozwijająca się dziedzina naukowa – inżynieria tkankowa. Dzięki połączeniu medycyny i inżynierii materiałowej, stworzono szereg nowych możliwości w przeszczepach i uzupełnieniach chorych i uszkodzonych tkanek przy pomocy nowoczesnych technologii. Nauka ta umożliwia rekonstrukcję i regenerację zarówno ubytków tkankowych jak i samych narządów.

Za wielki sukces uważa się zastąpienie sztucznych implantów i transplantacji allogenicznych bardziej naturalnymi, nowatorskimi połączeniami biomateriałów z nanomateriałami. Umożliwia to między innymi hodowlę nowych komórek macierzystych oraz stworzenie całkowicie nowej tkanki w warunkach naturalnych i laboratoryjnych [4].

### 1. Charakterystyka skafoldów

Rusztowania stosowane są w celu zapewnienia matrycy, na której nowe komórki mogą się organizować i rozwijać w odpowiednim środowisku przed zastosowaniem ich w bezpośredniej implantacji. Ponadto, ich zadaniem jest imitacja funkcji biologicznych macierzy zewnątrzkomórkowej, zachowanie funkcji oraz struktury tworzonych konstrukcji, a także wpływ na wzrost tkanki, przyczepność i różnicowanie się komórek. Aby skafoldy mogły pełnić powyższe funkcje, muszą spełniać szereg stawianych im wymagań, tj. [4,9,12]:

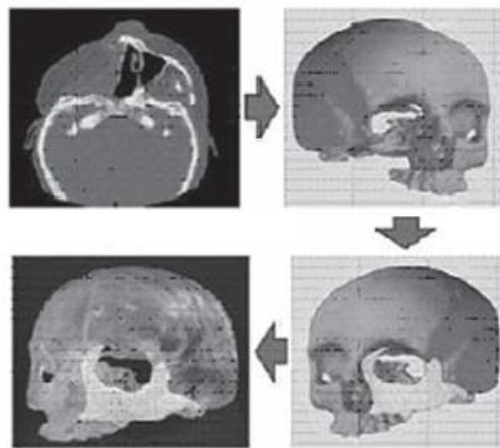
- biogodność umożliwiającą m.in. powolną degradację i resorpcję w organizmie,
- zapewnienie racji żywieniowych i biologicznych potrzeb dla konkretnej populacji nowych komórek,
- możliwość kontroli ich biodegradacji,
- odpowiednią organizację i dużą porowatość konstrukcji zapewniającą właściwy podział i wysiew nowych komórek,
- regularność trójwymiarowej struktury umożliwiającej rozrost i podział nowych komórek,
- dyfuzyjność składników odżywczych podczas całego procesu hodowli,
- ewentualność zmiany cech fizycznych i chemicznych własności mechanicznych.

Samo rusztowanie stanowi swego rodzaju podłoże biologiczne dla rozwoju nowej tkanki do momentu, aż na jego powierzchni zostanie stworzona możliwość wytworzenia własnych macierzy zewnątrzkomórkowych. W ten sposób zostaje utworzony szkielet, który definiuje trójwymiarową przestrzeń do tworzenia się nowej tkanki o wymaganej strukturze i zapewniający odpowiednie środowisko do jej prawidłowego funkcjonowania [6-9]. Sam proces adhezji i wzrostu nowych komórek jest zależny od materiału i własności podłoża, z którego zostało wykonane rusztowanie. Ponadto, gotowe rusztowanie może wytwarzać sygnały wpływające na wyrazistość genów komórkowych.

### 2. Rola skafoldów w rekonstrukcji nowych tkanek

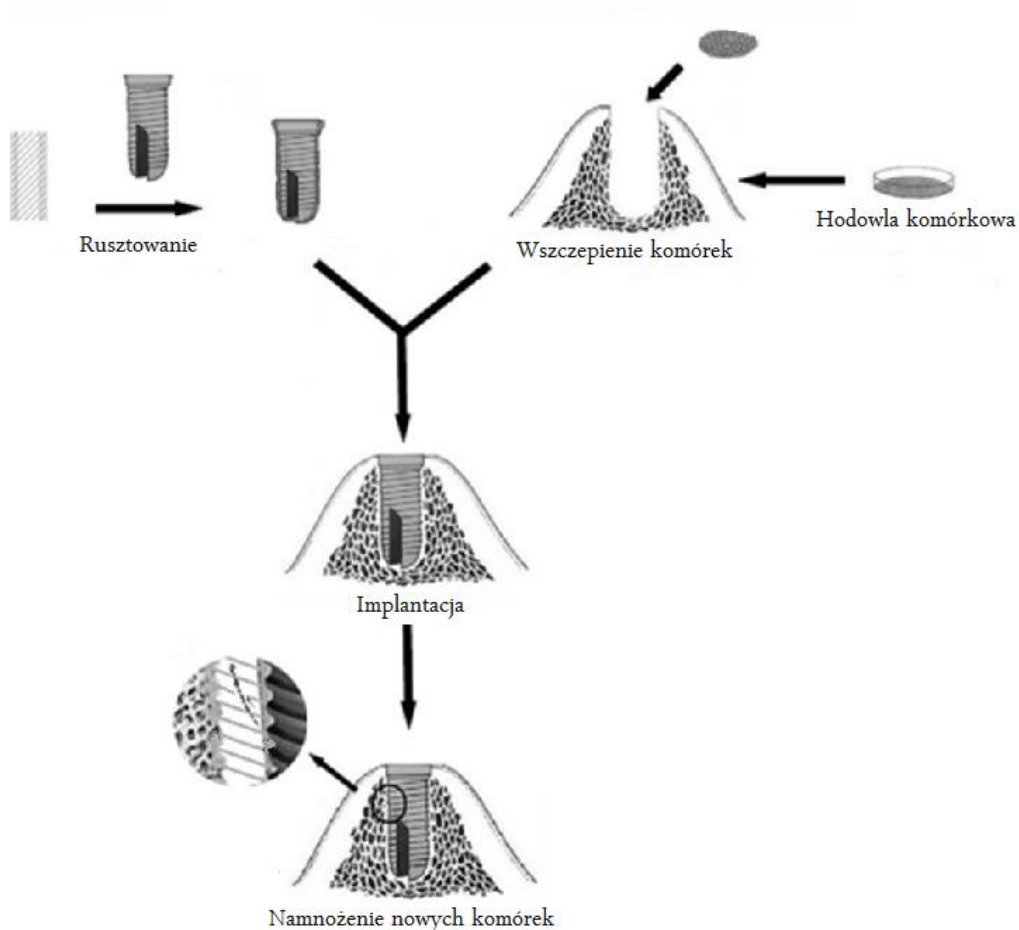
Proces hodowli i rekonstrukcji tkanki poprzez przeszczep komórek poza ogólnymi wymaganiami, musi również uwzględniać personalne predyspozycje anatomiczne i zdrowotne pacjenta. W tym celu stosuje się metodę „rapid prototyping”, umożliwiającą bezpośrednie stworzenie trójwymiarowego modelu w wersji elektronicznej z uwzględnieniem indywidualnych wymagań.

Przed zaprojektowaniem rusztowania, konieczny jest wywiad z pacjentem, zebranie wszystkich danych klinicznych i wykonanie tomografii komputerowej lub rezonansu magnetycznego. Uzyskane informacje wprowadza się do programu umożliwiającego zaprojektowanie gotowego rusztowania z uwzględnieniem indywidualnej budowy kości. Zwykle stosuje się połączenie proszku ceramicznego (np. zmodyfikowanego proszku hydroksyapatytu) i polimeru wiążącego roztwór. Dzięki temu połączeniu uzyskuje się skafoldy, którego parametry wynoszą odpowiednio: wielkość porów do 450  $\mu\text{m}$ , grubość ścianek do 330  $\mu\text{m}$  oraz wytrzymałość mechaniczną równą 22 MPa [4,10,11].



Rysunek 3.1. Etapy metody „rapid prototyping” wg Schieker i wsp. 2006 [10]

Po zaprojektowaniu i wytworzeniu gotowego rusztowania, następuje rekonstrukcja tkanki, czyli implantacja gotowego rusztowania ze wszczepionymi wcześniej komórkami. Proces przebiegu rekonstrukcji tkanki został zaprezentowany na Rysunku 3.2. [12].

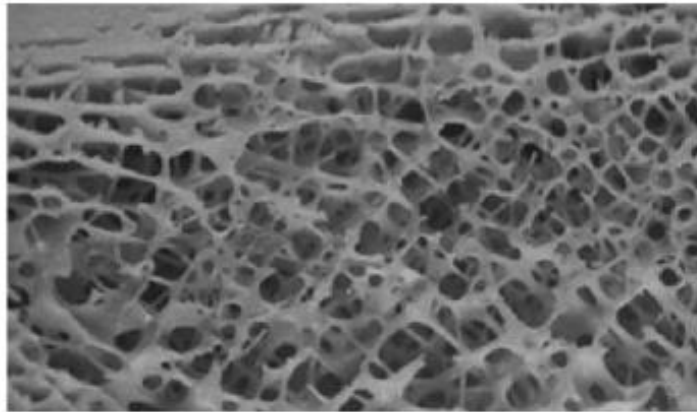


Rysunek 3.2. Proces rekonstrukcji tkanki wg Zhang i wsp. 2014 [12]



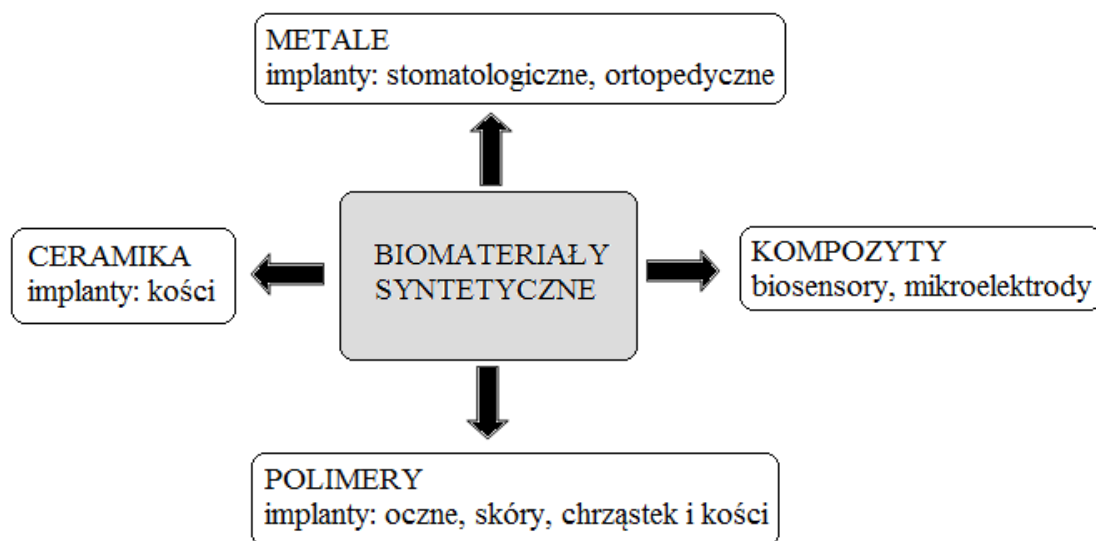
### 3. Dobór materiału na rusztowania tkankowe

W zależności od indywidualnych cech pacjenta oraz wskazań medycznych, stosuje się skafoldy syntetyczne lub naturalne. Gotowe rusztowanie ma za zadanie w wyglądzie przypominać strukturę kości żywego organizmu [4]. W tym celu należy uwzględnić wszystkie cechy dotyczące porowatości, tzn. frakcję porów, ich średnicę i strukturę. Istotną rolę odgrywają własności mechaniczne i fizykochemiczne materiału, zwłaszcza wytrzymałość na rozciąganie i lepkość [15].



Rysunek 4.1. Struktura zdrowej kości gąbczastej wg Litniewski 2006 [16]

W skafoldach syntetycznych, budulec stanowią surowce w skali mikro i nanometrycznej. Stosuje się praktycznie tworzywa z każdej grupy materiałowej, tj. metale, ceramika (np. tlenek glinu, hydroksyapatyt, tytan) i polimery. Coraz częściej do produkcji skafoldów wykorzystuje się również kompozyty. W zależności od stanu zdrowia pacjenta i cech żądanych produktu końcowego, stosuje się różne kombinacje materiałowe. Materiały ceramiczne ze względu na podobny skład chemiczny do składu mineralnego kości, powodują większą adhezyjność i proliferację osteoblastów i poprawę aktywności osteoklastów. Zastosowanie polimerów syntetycznych, powoduje uwalnianie się kwasów produkcji degradacji i spadek poziom pH mikrośrodowiska otaczającej tkanki. W stomatologii stosuje się głównie rusztowania z metali [4,13-15,17,18].



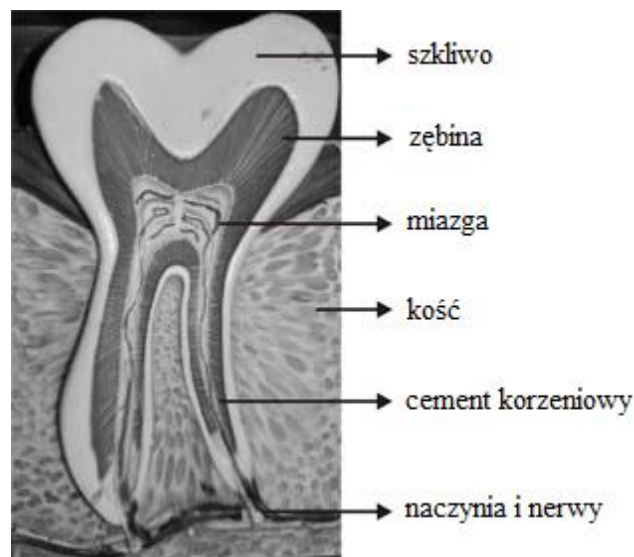
Rysunek 4.2. Zastosowanie biomateriałów syntetycznych w poszczególnych dziedzinach inżynierii tkankowej [17]

Skafoldy naturalne z takich materiałów jak np. polimery naturalne, polisacharydy, kolagen, chitozan, pochodne kwasu hialuronowego itp., stosuje się rzadziej od skafoldów syntetycznych. Mimo ich bardzo dobrej integracji z organizmem człowieka, niewielka wytrzymałość, którą posiadają, dyskwalifikuje je w powszechnym użyciu ze względu na brak możliwości przenoszenia znacznych obciążeń [17].

Obecnie trwają prace nad udoskonaleniem biomateriałów, które pełniłyby rolę materiałów inteligentnych umożliwiających samo modyfikację własności odpowiadającym zmianom warunkom docelowego mikrośrodowiska ułatwiającego wzrost komórek i integracji skafoldu z organizmem pacjenta bez odpowiedzi immunologicznej. Poza uzyskaniem materiału inteligentnego, zostały podjęte próby wygenerowania rusztowania umożliwiającego jego bezpośrednie wstrzyknięcie do uszkodzonej tkanki [4,15].

#### 4. Skafoldy w ujęciu stomatologicznym

W uzębieniu człowieka, wyróżniamy dwa typy zębów: mleczone i stałe. Różnią się one między sobą nie tylko liczbą, ale i wielkością, barwą, posiadaniem wałka szkliwa, długością korzeni, ułożeniem i ruchomością fizjologiczną. O ile ubytek w postaci zęba mlecznego nie stanowi większej szkody dla organizmu, tak brak zęba stałego może znacznie utrudnić jego funkcjonowanie. Naprzeciw temu problemowi, wyszła inżynieria tkankowa z ofertą skafoldów. Skafold, jako rusztowanie dla wzrostu nowej tkanki, daje możliwość wyhodowania nowego zęba w miejscu jego ubytku [19, 20]. W ogólnej budowie każdego zęba można wyróżnić koronę, szyjkę i korzeń. W bardziej szczegółowym ujęciu, wyróżnić można znacznie zmineralizowane szkliwo, zębinę i cement korzeniowy, a także kość, w której ząb jest osadzony oraz otaczające miękkie naczynia i nerwy. Szczegółowa budowa została zaprezentowana na poniższym Rysunku 5.1.



Rysunek 5.1. Struktura zęba wg Sharma i wsp. 2010 [19]

Miazga pełni rolę luźnej, wyspecjalizowanej tkanki łącznej w centralnej części zęba. Składa się z komórek, włókien i substancji podstawowej. Całość jest unerwiona i unaczyniona i stanowi swego rodzaju pulpę, której głównym składnikiem są fibroblasty i odontoblasty, a także w mniejszej ilości nie zróżnicowane komórki mezenchymalne, krwi, śródbłonna, Schwanna i komórki zapalne uaktywniające się w reakcji odpornościowej.

Tworzenie zębiny odbywa się poprzez wydzielanie matrycy zębiny i minerałów. Sama macierz składa się głównie z kolagenu, którego zawartość sięga 90%. Gdy wapno, fosforany i składniki mineralne się osadzą, zostają przekształcone w dojrzałe wapienno zębiny. Histocyty nie zróżnicowanych komórek mezenchymalnych są zlokalizowane wokół ścianek naczyń w pulpie z miazgi. Otoczenie w postaci włókien i komórek, pełno funkcję żywej ziemi dostarczającej potrzebnych składników odżywczych i tlenu niezbędnych do wzrostu nowej tkanki.

Skafold pełni rolę trójwymiarowego rusztowania w postaci potencjalnego nośnika biologicznego ułatwiającego pobranie komórek macierzystych lub lokalnych czynników wzrostowych. Umieszczony w miejscu ubytku tkanki, stanowi rdzeń dla wysiewu komórek umożliwiając im przyczepność i bezpośredni wzrost, a także źródło składników odżywczych.



Rysunek 5.2. Od lewej: wykonanie ekstrakcji, rusztowanie umieszczone bezpośrednio po ekstrakcji [23]

Aby rusztowanie w pełni spełniało założone mu cele, musi spełniać ściśle określone wymagania: łatwość obsługi, zgodność biologiczną, biodegradację, odpowiednią porowatość, przewodność komórek, dobre własności fizyczne i mechaniczne, predyspozycje do unaczynienia, zdolność utrzymania odpowiedniego obciążenia. Ponadto, szybkość degradacji skafoldu musi być przybliżona do szybkości powstawania nowej tkanki [19-22].

## 5. Podsumowanie

Technologia, której charakterystyka została przybliżona w ramach niniejszego opracowania niesie ze sobą wiele korzyści oraz szans związanych z rozwojem stomatologii. Możliwość tworzenia zaawansowanych i co najważniejsze, biokompatybilnych implantów opierających się na żywych komórkach stanowi znaczny krok naprzód w dziedzinie rekonstrukcji narządów żucia. Skafoldy dzięki swoim właściwościom oraz technologii wytwarzania umożliwiają lepsze dopasowanie do potrzeb pacjenta przy jednocześnie mniejszej ingerencji w biologiczną strukturę. Założenie to wynika z przekonania o wyższości technologii opartej o żywe komórki pacjenta nad rozwiązaniami wykorzystującymi tradycyjne, tytanowe implanty, które z biegiem czasu mogą prowadzić do degeneracji kości żuchwy. W przeciwieństwie do nich, skafoldy stanowią rozwiązanie, które w perspektywie czasu staje się integralną częścią organizmu, co zapewnia zarówno większe szanse powodzenia procesu rekonstrukcji, jak również znacznie wpływa na jakość życia pacjentów, którzy skorzystali z tego rozwiązania. Jednocześnie, w związku z ciągłym rozwojem inżynierii materiałowej, technologia ma przed sobą bardzo duże perspektywy, które dodatkowo zwiększą możliwości jej wykorzystania w transplantologii.

## Bibliografia

- [1] *Artykulator PROTAR i luk twarzowy ARCUS KaVo EWL.* (<http://www.techdent.com.pl/techdent-net/publikacje/artikulator-protar.html> [stan z dnia 21.01.2015 r.]).
- [2] *Żuchwa, szczęka dolna..* (<http://portalwiedzy.onet.pl/51977,,,zuchwa,haslo.html> [stan z dnia 21.01.2015 r.]).
- [3] Golusik K., Sarul M., Rzeszut Ł, Matthews-Brzozowska T. *Żuchwa ludzka w procesie ewolucji.* Prace oryginalne, Dental and Medical Problems (2005), 42(1), 103-109.
- [4] Kaźnica A., Joachimiak R., Drewna T., Rawo T., Deszczyński J. *Nowe trendy w inżynierii tkankowej.* Artroskopia i Chirurgia Stawów (2007), 3(3), 11-16.
- [5] *Historia szczoteczki do zębów.* (<http://pacjenci.dentonet.pl/artukul/4156364-historia-szczoteczki-do-zebow/> [stan z dnia 3.02.2015 r.]).
- [6] Habermehl J. J. *Collection Mémoires et thèses électroniques.* (2005) (<http://archimede.bibl.ulaval.ca/archimede/fichiers/23201/ch01.html#N101DD> [stan z dnia 4.02.2015 r.]).
- [7] Stock UA, Vacanti JP. *Tissue engineering: current state and prospects.* Annual Review of Medicine (2001); 52, 443-451.

- [8] Nikolovski J, Mooney DJ. *Smooth muscle cell adhesion to tissue engineering scaffolds*. Biomaterials (2000), 21, 2025-2032.
- [9] Freed LE, Vunjak-Novakovic G. *Culture of organized cell communities*. Advanced drug delivery reviews (1998), 33, 15-30.
- [10] Schieker M., Seitz H., Drosse I. et al: Biomaterials as scaffold for bone tissue engineering. Eur J Trauma (2006), 32, 114–24.
- [11] Boland T., Tao X., Damon B. et al: Drop-on-demand printing of cells and materials for designer tissue constructs. Mat Sci Eng C (2007), 27, 372–76.
- [12] Zhang X., Zhou X., Deyu H. *Combining 3-dimensional degradable electrostatic spinning scaffold and dental follicle cells to build peri-implant periodontium*. Dental Hypotheses (2013), 4(4), 118-121.
- [13] Liu H., Webster T., *Nanomedicine for implants: A review of studies and necessary experimental tools*. Biomaterials (2007), 28, 354–69.
- [14] Sato M., Webster T. *Nanobiotechnology: implications for the future of nanotechnology in orthopedic applications*. Expert Rev Medical Devices (2004), 1(1), 105–14.
- [15] Horst O., Chavez M., Jheon A., Desai T., Klein O. *Stem Cell and Biomaterials Research in Dental Tissue Engineering and Regeneration*, Dental Tissue Engineering and Regeneration (2012), 56, 495–520.
- [16] Litniewski J. Praca habilitacyjna: *Wykorzystanie fal ultradźwiękowych do oceny zmian struktury kości gąbczastej*, Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa (2006).
- [17] *Design and Development Biomimetic Scaffolds by Elements Finite Method for Bone Tissue Regeneration* (<http://www.inabio.edu.ve/en> [stan z dnia 4.02.2015 r.]).
- [18] Markowski J., Magiera A., Lesiak M., Sieron A., Pilch J., Blazewicz S., *Preparation and Characterization of Nanofibrous Polymer Scaffolds for Cartilage Tissue Engineering*. Journal of Nanomaterials (2015), 1-19.
- [19] Sharma S., Sikri V., Sharma N., Sharma V., *Regeneration of tooth pulp and dentin : trends and advances*. Annals of Neurosciences (2010), 17(1) .
- [20] Piątkowska D., e-book : *Anatomia zębów stałych i stomatologia zachowawcza w ćwiczeniach fantomowych podręcznik dla studentów stomatologii*. Wydanie I, Łódź.
- [21] Moioli E., Clark P., Xin X., Lal Sh., Mao J., *Matrices and scaffolds for drug delivery in dental, oral and craniofacial tissue engineering*. Science Direct (2007) 59, 308-324.
- [22] Bhat V., Prasad K., Balaji S., Bhat A., *Role of Tissue Engineering In Denistry*. Journal of Indian Academy of Dental Specialists (2011), 2(1), 37-42.
- [23] (<http://www.bio-scaffold.com/web/professionals/dentistry/indications-and-contraindications/> [stan z dnia: 4.02.2015 r.]).