



INTERDYSCYPLINARNE BADANIA MŁODYCH NAUKOWCÓW

Pod redakcją naukową
Barbary BALON i Aleksandra GWIAZDY



GLIWICE 2022

MONOGRAFIA



INTERDYSCYPLINARNE BADANIA MŁODYCH NAUKOWCÓW

**Pod redakcją naukową
Barbary BALON i Aleksandra GWIAZDY**

**WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
GLIWICE 2022
UIW 48600**

Opiniodawcy

Dr hab. inż. Anna BURDUK, prof. Politechniki Wrocławskiej

Dr hab. inż. Sebastian SANIUK, prof. Uniwersytetu Zielonogórskiego

Kolegium redakcyjne

REDAKTOR NACZELNY – Dr hab. inż. Barbara KULESZ, prof. PŚ

REDAKTOR DZIAŁU – Dr hab. inż. Alicja PIASECKA-BELKHAYAT, prof. PŚ

SEKRETARZ REDAKCJI – Mgr Monika MOSZCZYŃSKA-GŁOWACKA

Wydano za zgodą

Rektora Politechniki Śląskiej

Skład niniejszej monografii stanowią publikacje pokonferencyjne przygotowane przez uczestników konferencji InterTechDOC'22

Redakcja językowa

Mgr Justyna SZMYT

Redakcja techniczna

Ewa TENEROWICZ

Skład i łamanie

Mgr inż. Natalia BARTECZKO

Mgr Joanna JENCZEWSKA-PAJKA

Projekt okładki

Sybilla MICHAŁOWSKA

ISBN 978-83-7880-857-2

© Copyright by

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej

Gliwice 2022

SPIS TREŚCI

Potencjał zastosowania technologii blockchain w nowoczesnej produkcji na przykładzie wybranych obszarów zarządzania przedsiębiorstwem	7
Barbara Balon	
Katalizatory heterogeniczne w metatezie olefin	24
Natalia Barteczko	
Comparative analysis of healthy and withering pinus Sylvestris L. trees, considering the tree ring width	42
Barbara Benisiewicz, Sławomira Pawełczyk, Marzena Kłusek	
Emisja pola elektromagnetycznego przez hulajnogi elektryczne	52
Wioletta Cebulska	
Technologia napawania rur Inconel	67
Radosław Ciokan	
Przegląd zastosowań kwasu fitowego	78
Magdalena Gwóźdź	
Substrates for spin-coating made by 3D printing techniques	95
Jakub Jała	
Badania nad opracowaniem technologii wytwarzania multimetalowych drutów do zastosowań w spawalnictwie i druku 3D.....	114
Jarosław Kalabis	
Budowa i synteza nanorurek węglowych	127
Anna Kuziel	
Napawanie laserowe powłok kompozytowych na osnowie stopu Inconel 625 wzmacnianych cząstkami TiC	140
Aleksandra Lont, Tomasz Poloczek, Adrian Lont	
Kosymulacja jako element Przemysłu 4.0 – integracja środowisk obliczeniowych w tworzeniu cyfrowych bliźniaków	155
Julian Malaka	

Low power Laser processing on Foam materials	170
Hima Mallisetty, Andrzej Baier, Aleksander Gwiazda, Waclaw Banaś, Małgorzata Olender-Skóra	
Własności mechaniczno-elektryczne hybrydowych kompozytów elastycznych	181
Bartłomiej Nowacki	
Analiza przemieszczeń stalowej belki podczas próby zginania z wykorzystaniem optycznego systemu pomiarowego ARAMIS SRX	197
Przemysław Palacz	
Przegląd wybranych badań nad empowermentem i satysfakcją z pracy. Stan wiedzy i implikacje praktyczne w kontekście IV rewolucji przemysłowej	206
Anna Pieloch	
Wykorzystanie VSM w mapowaniu strumieni odpadów poprodukcyjnych	227
Gabriela Pytel	
Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL), a novel catalytic system for hydrocarbon oxidation	240
Shakir Ul Azam, Beata Orlińska	
Analiza topografii powierzchni oraz własności optycznych cienkiej nanokompozytowej warstwy PVP/SnO₂	251
Weronika Smok	
Konstrukcja makrocyklu ferrocenowego z wykorzystaniem grafiki molekularnej i druku 3D	264
Wojciech Szczepankiewicz	
Potencjał wykorzystania procesu separacji membranowej do odzysku wodoru	276
Kamila Szykowska	
Wpływ sposobu spawania na rozkład temperatur spawanych rur stalowych z wykładkami kompozytowymi	286
Sławomir Topór	
Reakcja dimeryzacji kwasu lewulinowego wobec kwasowych katalizatorów	312
Justyna Więclawik	
Wpływ odkształcenia plastycznego na postać krzywych przemian austenitu przechłodzonego w nowo opracowanej stali wielofazowej	323
Anna Wojtacha, Marek Opiela	
Rozdział kinetyczny racematu ibuprofenu przez enzymatyczną estryfikację	337
Anna Wolny	

CONTENTS

The potential of using blockchain technology in modern production on the example of selected areas of enterprise management	7
Barbara Balon	
Heterogeneous catalysts in olefin metathesis	24
Natalia Barteczko	
Comparative analysis of healthy and withering pinus Sylvestris L. trees, considering the tree ring width	42
Barbara Benisiewicz, Sławomira Pawełczyk, Marzena Kłusek	
Electromagnetic field emission by electric scooters	52
Wioletta Cebulska	
Technology for surfacing Inconel pipes.....	67
Radosław Ciokan	
Review of phytic acid applications	76
Magdalena Gwóźdź	
Substrates for spin-coating made by 3D printing techniques	95
Jakub Jała	
Research on the development of technology for the production of multi-metal wires for applications in welding and 3D printing	114
Jarosław Kalabis	
Structure and synthesis of carbon nanotubes	127
Anna Kuziel	
The laser cladding of Inconel 625-based composite coatings reinforced by TiC particles	140
Aleksandra Lont, Tomasz Poloczek, Adrian Lont	
Co-simulation as element of Industry 4.0 – integration of computation environment in creating digital twins	155
Julian Malaka	

Low power laser processing on foam materials	170
Hima Mallisetty, Andrzej Baier, Aleksander Gwiazda, Waclaw Banaś, Małgorzata Olender-Skóra	
Mechanical and electrical properties of flexible hybrid composites	181
Bartłomiej Nowacki	
Analysis of the displacement of a steel beam during a bend test using the ARAMIS SRX optical measurement system	197
Przemysław Palacz	
A review of selected research on empowerment and job satisfaction. State of the art and practical implications in the context of the Fourth Industrial Revolution	206
Anna Pieloch	
Using VSM in mapping post-production waste streams	227
Gabriela Pytel	
Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL), a novel catalytic system for hydrocarbon oxidation	240
Shakir Ul Azam, Beata Orlińska	
Analysis of the Surface topography and optical properties of thin nanocomposite PVP/SnO₂ film	251
Weronika Smok	
Construction of the ferrocene macrocycle with the use of molecular graphics and 3D printing	264
Wojciech Szczepankiewicz	
Potential of using the membrane separation process for hydrogen recovery	276
Kamila Szykowska	
Influence of welding method on the temperature distribution of welded steel pipes with composite lining	286
Sławomir Topór	
Levulinic acid dimerization reaction in the presence of acid catalysts	312
Justyna Więclawik	
Influence of plastic deformation on the shape of transformation curves of supercooled austenite in the newly developed multi-phase steel	323
Anna Wojtacha, Marek Opiela	
Kinetic resolution of ibuprofen racemate by enzymatic esterification	337
Anna Wolny	

Barbara BALON¹

POTENCJAŁ ZASTOSOWANIA TECHNOLOGII BLOCKCHAIN W NOWOCZESNEJ PRODUKCJI NA PRZYKŁADZIE WYBRANYCH OBSZARÓW ZARZĄDZANIA PRZEDSIĘBIORSTWEM

1. Wstęp

Historia technologii blockchain rozpoczęła się od stworzenia przez Satoshi Nakamoto cyfrowej waluty Bitcoin. Istotnym krokiem, zaznaczonym na linii czasu, było pojawienie się niezależnej od Bitcoin sieci blockchain nazwanej Ethereum, autorstwa Vitalika Buterina, która wprowadziła inteligentne kontrakty jako nowe właściwości funkcjonalne i zaczęto ją traktować jako technologię bazową łańcucha bloków. Blockchain jaki funkcjonuje w dzisiejszych zastosowaniach wykorzystuje koncepty kryptograficzne (jednokierunkowe funkcje haszujące), kryptografię asymetryczną czy znakowanie czasem. Technologia ta cieszy się ogromnym zainteresowaniem szczególnie wśród przedstawicieli branży finansowej, usług energetycznych i komunalnych, opieki zdrowotnej, nieruchomości, edukacji oraz organizacji rządowych. Przykładem zastosowań są: obsługa transakcji, audyt, zarządzanie tożsamością i łańcuchy dostaw. Głównym zadaniem technologii łańcucha bloków jest eliminacja zagrożeń fałszerstw produktów czy zapewnienie integralności informacji, mających źródło w urządzeniach Internet of Things [1-5].

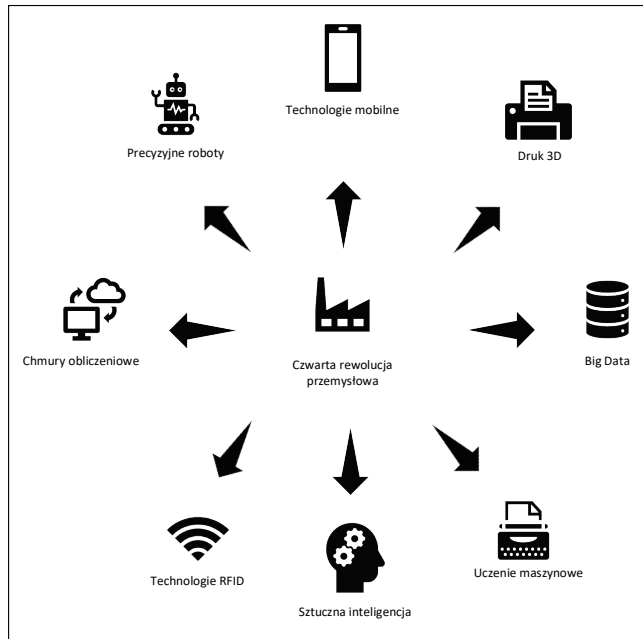
Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie symulacji zastosowania współdzielonego rejestru danych w ramach jednostek produkcji bazujących na technologii blockchain (BCT, z ang. BlockChain Technology). Ponadto pokazanie wykorzystania łańcucha bloków w zakresie gromadzenia i dystrybucji informacji o zasobach produkcyjnych w inżynierii produkcji.

¹ barbara.balon@polsl.pl, Katedra Automatyzacji Procesów Technologicznych i Zintegrowanych Systemów Wytwarzania, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska.

W pierwszej części artykułu przedstawiono tematykę synchronizacji nowoczesnej produkcji w ramach blockchain, kolejno określono strukturę, cechy, potencjał i ograniczenia zastosowania technologii blockchain w inżynierii produkcji oraz omówiono jej wykorzystanie w środowisku komercyjnym. W dalszej części zaprezentowano implementację wdrożenia BCT w produkcji zrobotyzowanej i zilustrowano na przykładzie koncepcyjnego projektu, którego struktura ma zapewnić rzetelną ocenę dostępności zasobów produkcyjnych i możliwość ich nadzoru we współpracujących sieciach produkcyjnych.

2. Nowoczesna produkcja i jej synchronizacja w ramach blockchain

Pojęcie nowoczesnej produkcji wpisuje się obecnie w założenia czwartej rewolucji przemysłowej, której przyświeca cel globalizacji danych, automatyzacji i połączenia innowacji w technologiach cyfrowych (obliczenia w chmurze, uczenie maszynowe, Internet of Things, rozbudowanie dotychczas stosowanych narzędzi analitycznych) oraz digitalizacji niemal wszystkich danych operacyjnych przedsiębiorstw. Na rys. 1 przedstawiono najważniejsze obszary wspomnianej rewolucji. W analizie dotyczącej synchronizacji współczesnego przemysłu z technologią blockchain warto określić kilka ważnych czynników, które odpowiadają za cyfrową transformację produkcji. Za pierwszy warto uznać angażowanie klientów w proces wytwarzania. Szersza dostępność technologii cyfrowych pozwala skupić większą uwagę na klientach, aniżeli wyłącznie na zasobach, jak czyniono dotychczas. To klienci włączani są w analizę potrzeb konsumenckich, a ich opinię uwzględnia się w późniejszych optymalizacjach i ciągłym udoskonalaniu produkcji od poziomu projektu przez tworzenie, do marketingu, sprzedaży i ewentualnej reklamacji wyrobów. Transformacja cyfrowa przyczynia się również do modyfikacji modeli biznesowych firm producenckich, gdyż ekonomia masowej personalizacji wpływa na niestandardowość i oryginalność produktów. Wszystko w imię opłacalności i zadowolenia klientów. Rozwiązanie takie pozwala na personalizację produktu z poziomu komputera lub innego nośnika podłączonego do sieci klienta, które po uzyskaniu akceptacji wysyłane są bezpośrednio na linię produkcyjną z pominięciem pośredników.



Rys. 1. Obszary przemysłu 4.0 [opracowanie własne]

Fig. 1. Industry 4.0 [own research]

Za drugi czynnik można uznać motywowanie pracowników i wspieranie ich działań. Cyfrowy dostęp do niezbędnych dla pracowników danych eliminuje wiele personalnych i formalnych procedur uzyskania potrzebnych informacji, przyspiesza pracę i wyklucza czynnik potencjalnych nieporozumień międzyludzkich. Narzędzia symulacyjne, projektowe i obliczeniowe działające w chmurze pozwalają na pracę w środowisku rozproszonym na całym świecie zespołom złożonym z dowolnej liczby uczestników w tym samym czasie i natychmiastowy dostęp do efektów ich pracy. Rozwiązania chmurowe dają ponadto możliwość przejrzystości każdego etapu produkcji, kontroli jego wykonania, wglądu do postępu prac w sieciach koordynowanych przez dostawców, producentów i klientów oraz pomagają w podejmowaniu decyzji na wszystkich poziomach procesów produkcyjnych, dystrybucyjnych i reklamacyjnych. Trzecim czynnikiem jest łatwość optymalizacji operacji. Osoby odpowiedzialne za produkcję mają nieustanny i nieograniczony wgląd w działania podejmowane na linii produkcyjnej. Dodatkowo dostęp do zaawansowanych narzędzi analitycznych działających w przestrzeni internetowej eliminuje konieczność wydatkowania środków pieniężnych na zarządzanie nimi oraz zapewnia ich wszechobecność dla przedsiębiorstw każdej wielkości. Ciągły podgląd pracy umożliwia dostęp do zaawansowanych analiz danych opartych na uczeniu maszynowym, błędów wydajności, strat, bieżącej

korekty czasów pracy, możliwości skrócenia lub wydłużenia czasów jednostkowych oraz modyfikacji łańcucha dostaw. Czwarty czynnik to konieczność zapewnienia pracownikom narzędzi ułatwiających podejmowanie decyzji strategicznych. Wgląd w dane produkcyjne i usługowe skoordynuje formułowanie właściwych działań na etapach od projektowego po użyteczny. Wówczas producenci mogą na bieżąco reagować w zakresie wprowadzania zmian, co przekłada się na ciągłe doskonalenie i zapobieganie przyszłym reklamacjom wyrobów. Praca w przestrzeni wirtualnej pozwala na tworzenie symulacji oraz wizualizacji produktów, co jest dodatkowym narzędziem wspierającym pracę marketingowców i sprzedawców.

Przeźren w chmurze, w porównaniu z tradycyjnym przechowywaniem danych na serwerach, dla przedsiębiorstw jest korzystniejsza głównie ze względu na to, że:

- eliminuje nakłady finansowe przeznaczane na firmowe serwery,
- eliminuje konieczność poszukiwania dodatkowych pomieszczeń pełniących funkcję serwerowni,
- eliminuje opłaty za usługi informatyczne obsługujące sieci firmowe i usługi związane z cyberbezpieczeństwem oraz posiadanie aktualnych licencji na media,
- zapewnia natychmiastowy dostęp do danych (parametrów procesu, dokumentacji technicznej, ustawień maszyn i wymagań jakościowych, obciążenia pracowniczego) dla użytkowników,
- chronologicznie gromadzi informacje, weryfikuje dane i zapobiega przekłamaniom (głównie antydatowaniu i zmianie niewygodnych parametrów) w dokumentacji procesowej, harmonogramach pracy i innymi licznymi czynnościami z tym związanymi.

3. Technologia blockchain – jej struktura, cechy, potencjał i ograniczenia zastosowania w inżynierii produkcji

Blockchain jest atrakcyjnym rozwiązaniem dla nowoczesnych przedsiębiorstw, które dążą do miana światowych potentatów rynkowych. W dużym uproszczeniu, blockchain to współdzielona, rozproszona i odporna na uszkodzenie baza danych. Informacje w niej zamieszczone udostępniane są każdemu uczestnikowi sieci. Co ważne, nad siecią tą nikt nie jest w stanie przejąć całkowitej kontroli. Dzięki wysokiemu współczynnikowi odporności na manipulacje i uszkodzenie blockchain umożliwia funkcjonowanie w środowiskach pozbawionych zaufania. Istotnym, z punktu widzenia inżynierii

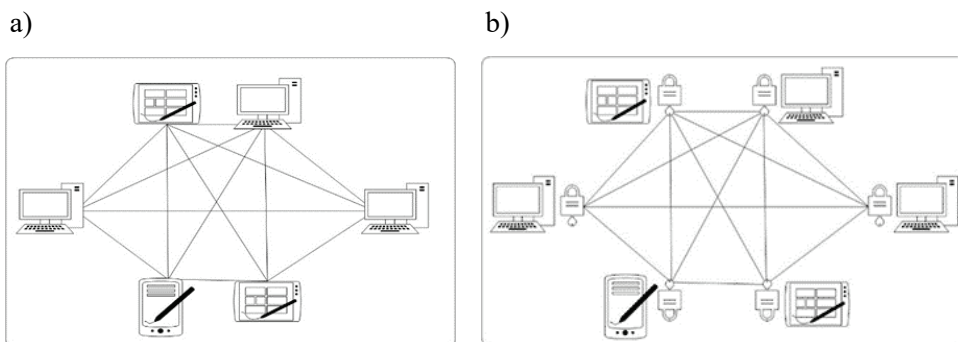
produkcji, założeniem BCT (blockchain technology) jest eliminacja stron niezbędnych do potwierdzenia poprawności danych, a aplikacje na nim oparte funkcjonują w sposób całkowicie zdecentralizowany. Za główne cechy BC uważa się:

- decentralizację – w łańcuchu bloków każdą transakcję, opierając się na algorytmach konsensusu, potwierdza zdecentralizowana sieć, dlatego nie ma potrzeby obecności centralnego nadzorca, który utrzymuje spójność danych;
- trwałość – transakcje są walidowane, ponadto próby zatwierdzenia niezgodnych z ustaleniami transakcji są natychmiast wykrywane;
- anonimowość – każdemu użytkownikowi w sieci przypisywany jest wygenerowany adres (hash), który upoważnia go do wykonywania transakcji;
- audytowalność – każda transakcja nawiązuje do wcześniejszych transakcji, co daje możliwość weryfikacji przetwarzanych danych;
- transparentność – w przypadku sieci publicznych transakcje z dowolnego adresu zarejestrowanego w sieci są dostępne do wglądu dla użytkowników;
- bezpieczeństwo – łańcuch bloków jest współdzielony i odporny na fałszerstwa;
- niezmiennosc – nie ma możliwości zmiany danych przechowywanych w BC, ponadto każdy wpis w księdze musi być potwierdzony przez sieć, każdy blok zawiera hash poprzedniego bloku, każda próba zmiany danych spowoduje odrzucenie operacji.

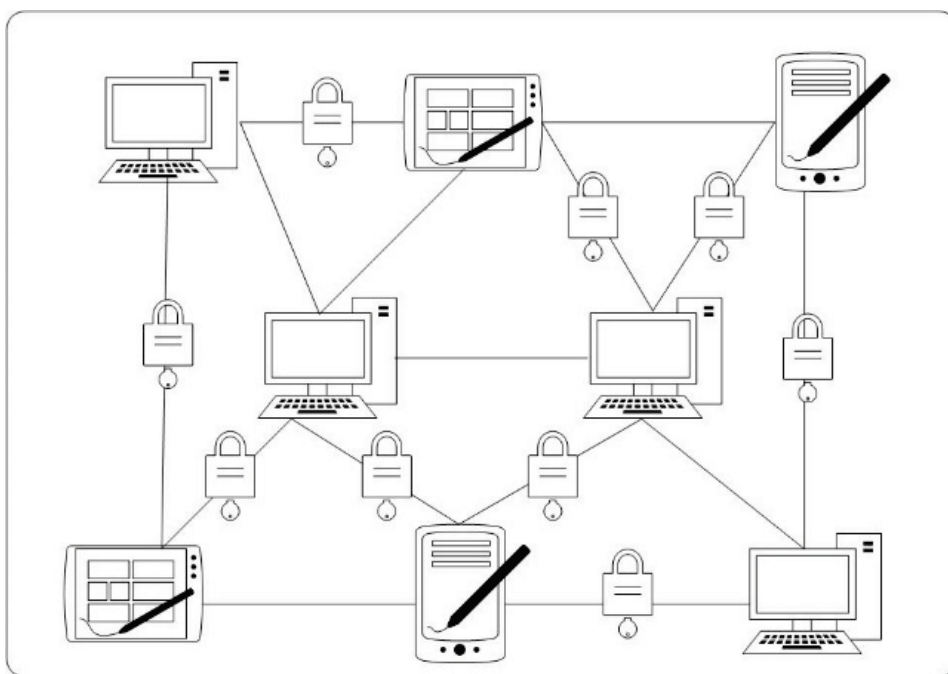
Blockchain zyskuje przewagę nad scentralizowanymi bazami danych przez umożliwienie udostępniania danych w środowisku pozbawionym zaufania oraz ekonomiczną zdolność zapewnienia niezawodności i wiarygodności dystrybuowanych danych.

Na podstawie o klasyfikacji blockchain, która została przedstawiona przez Lin et al. w [6], warto wyróżnić następujące trzy klasy sieci BC:

- publiczna sieć blockchain – użytkownicy zewnętrzni mają możliwość odczytywania i dodawania zapisów do księgi (rys. 2),
- prywatna sieć blockchain – właściciel ustala prawa dostępu do bloków oraz możliwość dodawania i potwierdzania transakcji BC (rys. 3),
- korporacyjna sieć blockchain – zawiera pulę wybranych węzłów, którym umożliwia dodawanie danych do łańcucha, a ich odczyt może być otwarty lub prywatny (rys. 3).



Rys. 2. Schemat ideowy sieci blockchain a) publicznej, b) prywatnej [opracowanie własne]
 Fig. 2. Schematic diagram of a blockchain network: a) public, b) private [own research]



Rys. 3. Korporacyjna sieć blockchain [opracowanie własne]
 Fig. 3. Corporate blockchain network [own research]

Sieć BC często określa się mianem sieci rozproszonej. Składa się ona głównie z węzłów, czyli indywidualnych systemów przechowujących i dbających o ważność transakcji oraz użytkowników, czyli podmiotów lub osób, które mają możliwość odczytu informacji zawartych w tzw. księdze. W pełni przygotowany pojedynczy blok zawiera takie informacje jak:

- ID – identyfikator transakcji,
- nadawca,
- odbiorca,

- znacznik czasu,
- podpis cyfrowy złożony przez węzeł,
- informacja o dodanych zasobach produkcyjnych (parametry produkcji, dane techniczne robotów, dostępność parku maszynowego, kompetencje pracowników, umiejętności techniczne: obsługa maszyn, umiejętność sterowania produkcją),
- kryterium wyboru zadanych danych,
- odwołanie do poprzedniego bloku w łańcuchu bloków (skrót tego bloku zapewnia powiązanie bloków w łańcuch).

Blockchain umożliwia budowę niezawodnych systemów w środowisku pozbawionym zaufania. Manipulacja danymi łańcucha bloków staje się niemal niemożliwa ze względu na zastosowanie kryptograficznych struktur danych. Zaufanie w blockchain opiera się na dwóch głównych mechanizmach kryptograficznych: cyfrowych podpisach na bazie klucza publicznego (pozwala na uwierzytelnianie transakcji pomiędzy węzłami w sieci) oraz funkcji skrótu (hash) (funkcja ta dokonuje dowodu wykonanej pracy (*proof-of-work*)).

Kryptografia asymetryczna pozwala zaszyfrować wymianę informacji bez konieczności wcześniejszego ustalenia klucza zabezpieczającego. W blockchain wykorzystuje się ją przy każdej transakcji (czyli wymianie danych). Uczestnik w interakcji z innymi członkami sieci do podpisywania wysyłanych przez siebie transakcji posługuje się swoim kluczem prywatnym oraz kluczem publicznym adresatów tych transakcji. Oba klucze są ze sobą matematycznie powiązane. Klucz publiczny może zostać upubliczniony bez zmniejszania bezpieczeństwa procesu, klucz prywatny bezwzględnie musi pozostać tajny, co jest konieczne dla zapewnienia ochrony i anonimowości. Co ważne, związek między dwoma kluczami nie daje możliwości określenia klucza prywatnego na podstawie znajomości klucza publicznego. Konsensus zawierany w sposób automatyczny przez uczestników sieci blockchain przy przetwarzaniu transakcji eliminuje potrzebę obecności zaufanej trzeciej strony. Inteligentne kontrakty przyczyniły się do poszerzenia obszaru zastosowań technologii blockchain daleko poza transfer kryptowalut. Kwestię cyberobrony blockchain zapewnia dzięki swojej zdolności do zapobiegania nieautoryzowanym działaniom oraz dzięki niemodyfikowalności, możliwości audytu i odporności operacyjnej. Algorytmami najczęściej wykorzystywanymi w blockchain są:

- dowód pracy (PoW-Proof of Work) – rozwiązanie zadania wymaga dużej mocy obliczeniowej [9],
- dowód stawki (PoS-Proof of Stake) – rozwiązanie zadania wymaga zarówno zasobów obliczeniowych, jak i pamięciowych [10].

Uczestnicy blockchain dla identyfikacji swojej tożsamości używają klucza publicznego (zmiennego dla każdej transakcji). Takie rozwiązanie zapewnia anonimowość i prywatność. Ponieważ wszystkie informacje przechowywane w łańcuchu bloków są niemodyfikowalne, więc w dowolnej chwili można dokonać ich weryfikacji, co uniemożliwia przekłamywanie niewygodnych danych.

Systemy i rozwiązania technologiczne oparte na blockchain aktualnie znajdują się na wczesnym etapie rozwoju i technologicznego zaawansowania, zapewniającego bezbłędne rezultaty. Trwają nieustanne prace nad testowaniem i udowodnieniem sformułowanych koncepcji. Właściwie wyciągnięte wnioski, które dodatkowo zawierają skrupulatne podsumowanie analiz znacznie przyczyniają się do zrozumienia symulacji i rzeczywistych działań sieci blockchain. Decyzję o jej wdrożeniu w przedsiębiorstwie wdrożyć na podstawie analizy dotyczącej aktualnie istniejących rozwiązań firmowych [11-12]. Pomocne mogą być odpowiedzi na poniższe pytania:

- Czy zachodzi obawa, iż obecna scentralizowana struktura bazy danych nie jest odporna na ataki i awarie?
- Czy aktualizacjami i modyfikacją istniejących już baz danych firmowych zajmuje się wiele grup użytkowników?
- Czy różne pakiety danych działają w różnych domenach zaufania?
- Czy obowiązują sprecyzowane zasady kontroli wprowadzania danych?
- Czy powierzenie roli walidatora protokołowi konsensusu wnosi jakąś wartość?

Kiedy przedsiębiorstwo podejmie decyzje o wdrożeniu rozwiązań opartych na sieci BC, wówczas należy wybrać model właściwy dla spełnienia oczekiwań organizacji. Bezwzględnie należy określić następujące parametry:

- rodzaj kodowanych danych,
- częstotliwość tworzenia baz danych,
- infrastrukturę dla przechowywania łańcucha,
- system zarządzania kluczami dostępu,
- liczbę walidatorów.

Przy projektowaniu architektury BC warto zwrócić uwagę na ewentualność ataków na najczęściej zagrożone elementy, czyli: rozproszony rejestr danych (bloki osierocone), protokoły konsensusu, kradzież kluczy prywatnych.

4. Komercyjne zastosowania BCT

W inżynierii produkcji BCT zainteresowanie zyskała w obszarze firm działających w łańcuchu dostaw, gdzie wdraża się nowoczesne technologie, głównie z uwagi na stworzenie zaszyfrowanych i bezpiecznie przechowywanych baz danych [13-16]. Potencjał, jaki daje zastosowanie BCT w produkcji to głównie [8]:

- silna współpraca przez: decentralizację danych, wzajemne zaufanie między uczestnikami sieci,
- autonomia danych przez połączenie blockchain z IoT,
- powstanie nowych modeli biznesowych przez wykluczenie pośredników danych i łatwiejszą modyfikację zasobów produkcyjnych,
- użycie inteligentnych kontraktów przez poprawę efektywności w zarządzaniu zasobami danych i stałe połączenie z generatorem kodu.

Inteligentny dom to zastosowanie technologii Internetu rzeczy (IoT – Internet of Things), jego zadaniem jest stworzenie sprawnej dostępności sieciowych urządzeń domowych oraz dedykowanego każdemu uczestnikowi interfejsu. Z uwagi na ryzyko naruszenia prywatności domowników przez dostawców usług zastosowanie znalazły: zdecentralizowana topologia, ograniczona wydajność sieci, anonimowość wymagana dla środowiska IoT. Problemem w tego typu rozwiązaniach może być: konieczność posiadania silnej mocy obliczeniowej, ograniczone zasoby pamięci urządzeń domowych do przechowywania danych czy zbyt mała przepustowość sieci.

Transport, zwłaszcza w systemie komunikacji międzypojazdowej, gdzie pojazdy wymieniają dane pomiędzy sobą. Technologia BCT zyskała zastosowanie w tej dziedzinie do potwierdzenia identyfikatorów pojazdów w trakcie śledzenia ich lokalizacji w sieci drogowej oraz potwierdzenia prawdziwości danych tych pojazdów.

Energetyka, głównie do zapewnienia bezpieczeństwa łańcucha dostaw elektrycznych oraz do zapewnienia integralności programów i oprogramowania systemów bezpieczeństwa dostaw.

Elektronika. W sektorze elektroniki użytkowej głównie do cyfrowych potwierdzeń pochodzenia danych o produkcie dla klientów i dostawców [17-19].

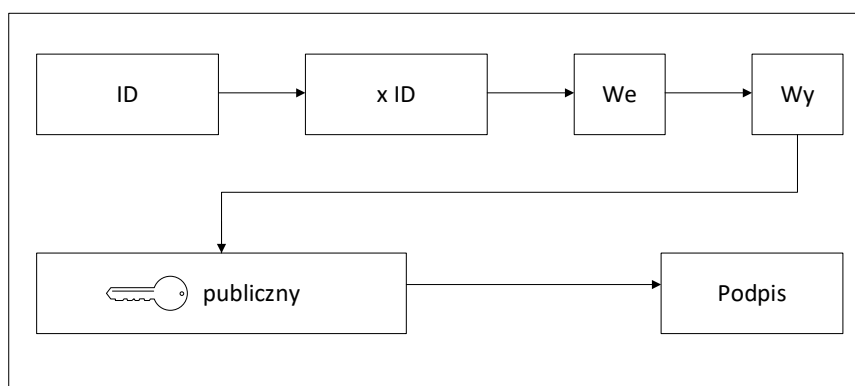
Główne zalety technologii, pod względem produkcyjnym, to opłacalna transmisja danych (bez konieczności korzystania z centralnego systemu i z dodatkowych zasobów ludzkich) oraz możliwość integracji Internetu Rzeczy na poziomie mikro [7]. Wiele zalet nie wyklucza istnienia wad. Do najważniejszych barier stosowania BC w produkcji należy zaklasyfikować [8] bariery:

- międzyorganizacyjne: brak kompleksowej znajomości technologii, problemy współpracy w sieciowaniu, braki kompetencyjne wśród personelu,
- wewnątrzorganizacyjne: brak zaufania, ograniczenia organizacyjne, brak infrastruktury informatycznej,
- technologiczne: niejasna struktura organizacyjna, złożoność konfiguracji sieci, koszty wdrożenia technologii,
- zewnętrzne: niepewność prawna BC, niepewność regulacyjna wynikająca z zasad współpracy międzyorganizacyjnej.

5. Implementacja wdrożenia BCT w produkcji zrobotyzowanej

Na potrzeby niniejszych symulacji stworzono sieć wirtualnych jednostek. W architekturze uwzględniono rozwiązanie określone mianem lekkiego skalowalnego łańcucha bloków (LBS-Lightweight Scalable Blockchain) zaproponowane przez [20].

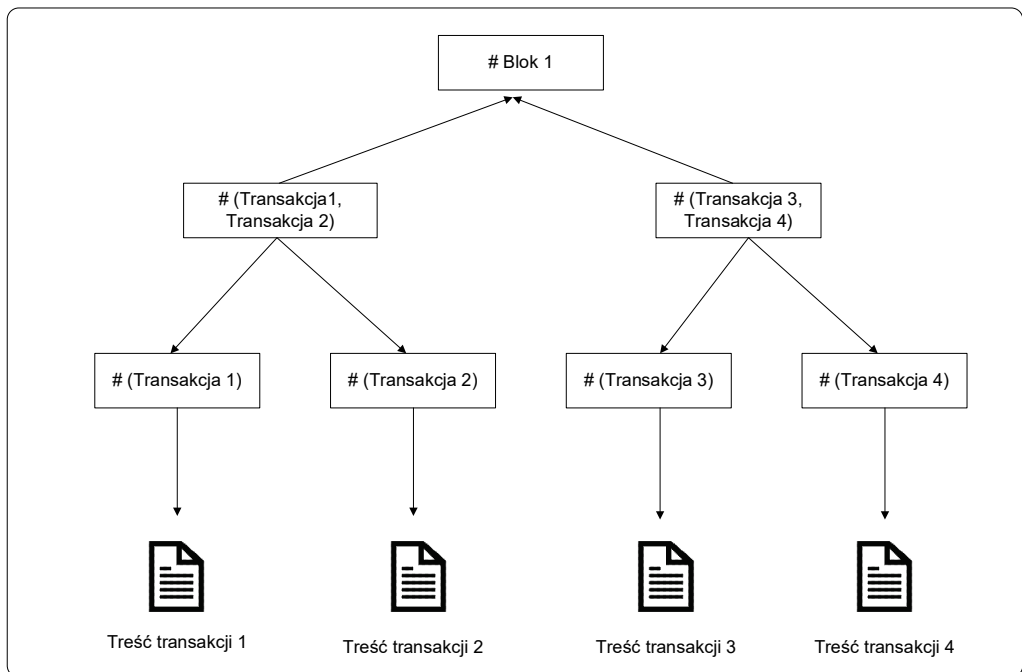
W przedstawionym przykładzie producenci, dostawcy oraz dyspozytorzy tworzą wspólną sieć, wewnątrz której istnieje możliwość wzajemnej wymiany potrzebnych danych. Celem zapewnienia skalowalności użytkowników dokonano podziału sieci na klastry, kolejno wybrano węzły zarządcy (tzw. menager) realizujące zadania tożsame z blockchain. Nowe pakiety danych (transakcje) i bloki są rozsyłane do Menagerów, następnie przez nich analizowane. Zarządcy dokonują grupowania danych zgodnie z przyjętym algorytmem konsensusu lekkiego skalowalnego łańcucha bloków, który w niniejszym przykładzie obniża koszt przetwarzania i eliminuje opóźnienia spowodowane wydobywaniem nowych bloków. Co ważne, dane szczególnie wrażliwe (np. procesowe, osobowe) przechowywane są w pamięci konkretnej wirtualnej jednostki (lub przedsiębiorstwa), co dodatkowo wzmacnia prywatność użytkowników. W opracowanej strukturze ID to unikatowy identyfikator transakcji (stanowi go skrót pozostałych pól transakcji), xID, to identyfikator poprzedniej transakcji tego samego podmiotu. Powiązanie kolejnych transakcji w łańcuch nie może odbyć się bez zaistnienia transakcji początkowej, czyli tzw. Bloku Genesis. Poszczególne operacje zawierają dowolną liczbę indywidualnych powiązań, gdyż zasadne jest, aby wyjście jednych transakcji było wejściem innych. Każdy węzeł jest identyfikowany przez swój klucz publiczny, który może być dowolnie zmieniany dla każdej transakcji. Czynność taka pozwala zwiększyć anonimowość oraz prywatność przechowywanych i kolejno dystrybuowanych danych. Skrót klucza publicznego ma zawsze dedykowane stałe miejsce przechowywania (pole klucza publicznego transakcji), zabieg ten zmniejsza wielkość danych i chroni transakcję przed ewentualnymi atakami. Podpis to pole zawierające podpis podmiotu będącego autorem wygenerowania danej transakcji. Rysunek 4 przedstawia szablon strukturalny transakcji.



Rys. 4. Struktura transakcji [opracowanie własne]

Fig. 4. Structure of the transaction [own research]

Nowa transakcja każdorazowo rozsyłana jest do sieci, w której wszyscy wydobywający dane użytkownicy ją weryfikują i kolejno dodają do puli oczekujących, które jeszcze nie zostały dołączone do blockchain. Aby weryfikacja transakcji była skuteczna, w pierwszej kolejności wydobywca sprawdza zawarty w niej podpis, który potwierdza czy w sieci istnieje już taka transakcja. Jeśli weryfikacja jest pozytywna następuje włączenie jej w blok. Po tej czynności, obliczając skróty transakcji składowych bloku, generuje się drzewo skrótów. Rysunek 5 przedstawia przykładową jego strukturę.



Rys. 5. Struktura drzewa skrótów [opracowanie własne]

Fig. 5. The structure of the hash tree [own research]

Blok 1 to korzeń drzewa. Przechowuje się go w nagłówku, aby przyspieszyć każdorazową weryfikację przynależności sprawdzanej transakcji do bloku. Zdecydowanie najkorzystniejszą cechą drzewa skrótów jest niewielki koszt weryfikacji istnienia liścia (skrótów transakcji składowych bloku).

Po tym jak użytkownik wydobywca dołącza blok do blockchain zgodnie z algorytmem konsensusu, wydobyty blok zostaje rozesłany do wszystkich węzłów. Każdy z węzłów dołącza zweryfikowany blok do swojej lokalnej kopii blockchain. Celem wyeliminowania ograniczenia skalowalności warto skorzystać z LBS, która dzieli sieć na klastry i powierza zadanie zarządzania blockchain wyłącznie Menagerom klastrów. Menagerowie ci weryfikują nowe transakcje i tworzą blok. W tradycyjnym blockchain wszystkie transakcje

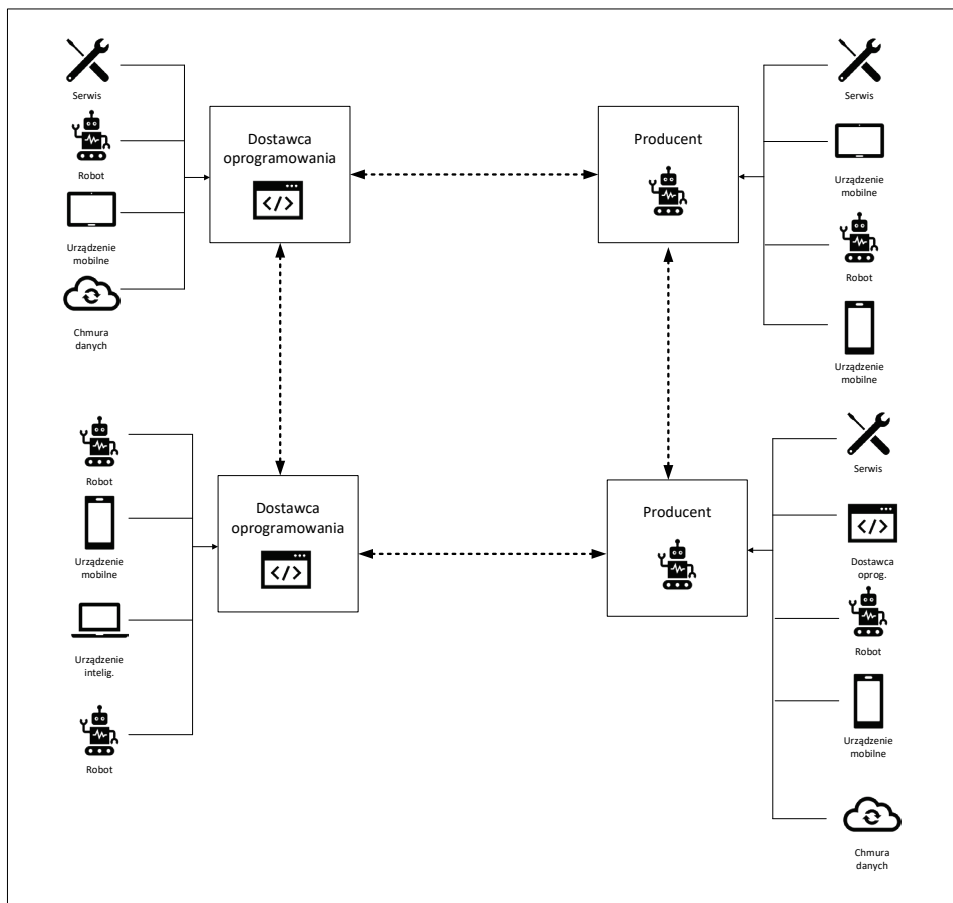
podlegają weryfikowalności. W LBS wykorzystuje się algorytm rozszerzonego zaufania poprzez Menagerów, którzy sami budują wzajemne zaufanie pomiędzy sobą. Dzięki części danych przechowywanym poza łańcuchem bloków (tj. w pamięci lokalnej) i przechowywanym w blockchain tylko skróty tych danych, zmniejsza obciążenie transakcyjne.

W celu zobrazowania zamieszczonych wyżej informacji zaproponowano koncepcję architektury dystrybucji danych produkcyjnych opartą na blockchain. Rozwiązanie oparto na schematach koncepcyjnych i wykorzystano strukturę zaproponowaną w pracach [21-22]. Implementowana architektura zawiera następujące elementy:

- inteligentne roboty,
- infrastrukturę maszynową (drogę, obszar pracy),
- dostawcę usług (oprogramowania),
- producentów,
- serwisy,
- dostawców chmury danych,
- urządzenia mobilne (smartfon, laptop, tablet).

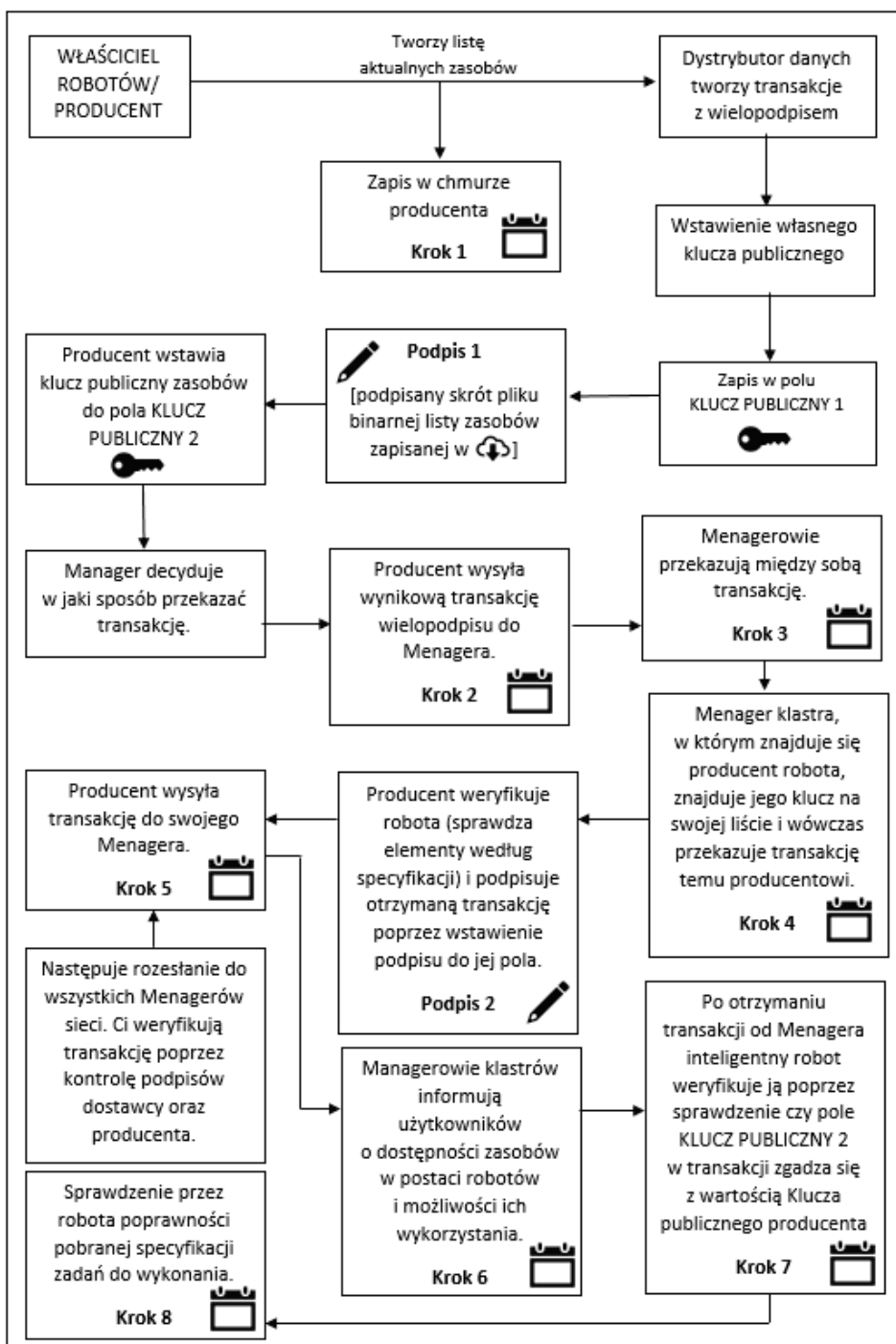
Inteligentne roboty połączono z siecią przez bezprzewodowe interfejsy. W tym rozwiązaniu tylko Menagerowie realizują zadania blockchain (dodają nowe bloki oraz dokonują weryfikacji nowych transakcji i całych bloków). Co ważne, Menagerowie muszą zostać wyłonieni spośród uczestników o niskiej mobilności i dużej dostępności zasobów (np. producenci robotów, dostawcy oprogramowania). Rysunek 6 przedstawia przykład takiej sieci. Celem zwiększenia prywatności danych pobieranych i przesyłanych przez użytkowników. Każdy inteligentny robot wbudowaną wewnętrzną pamięć. Inteligentne roboty swoje informacje udostępniają wyłącznie dostawcy usług i tylko wówczas, gdy zachodzi ku temu konieczność (np. w przypadku awarii). Ważne jest, aby przekazane dane nie uległy w tzw. międzyczasie modyfikacji czy przekłamaniu i w tym celu robot, z wcześniej zdefiniowaną częstotliwością, generuje transakcje zawierające skrót szyfrujący dane przechowywane w pamięci urządzenia. Robot wysyła te dane do wyznaczonego Menagera i ten dopiero dokonuje ich zapisu w blockchain. Z uwagi na ograniczoną pojemność pamięci samego robota warto rozważyć przechowywanie kopii zapasowej w inteligentnym systemie przedsiębiorstwa. Takie rozwiązanie pozwoli, aby w blockchain znajdował się jedynie skrót kopii zapasowej.

Poniżej przedstawiono schemat procesu aktualizacji danych procesowych rejestrowanych przez roboty. Każdy producent ma chmurę danych, gdzie zapisuje aktualny stan zasobów i którą wykorzystuje do rozpoczęcia zapytania zasobowego lub oferty udostępniającej zasoby dla innych użytkowników. Każdy inteligentny robot ma własne konto w chmurze wraz z powiązaną z nim parą kluczy – publicznego i prywatnego, które z kolei służą do autoryzacji i uwierzytelniania węzłów czyniących zapytanie lub udostępnienie ofert zasobowych. Szczegółowy opis zachodzących po sobie zdarzeń przedstawia rys. 7.



Rys. 6. Przykład zaproponowanej sieci powiązań [opracowanie własne]

Fig. 6. An example of the proposed network of connections [own research]



Rys. 7. Aktualizacja danych procesowych [opracowanie własne]

Fig. 7. Update of process data [own research]

6. Podsumowanie

W niniejszym artykule przedstawiono analizę zagadnienia integracji nowoczesnej produkcji z technologią blockchain. Przedstawiono analizę literatury dotyczącą struktury i właściwości technologii blockchain oraz dystrybucji danych w łańcuchu bloków, w obszarze zarządzania produkcją. Zaproponowana analiza zastosowania BCT w procesie przemysłowym pokazuje sposób, w jaki działa sieć blockchain i jak jej założenia wpisują się w procesy planowania produkcji. W dalszej części zaproponowano (oparte na BCT) rozwiązanie, dedykowane wspomaganie podejmowania decyzji w zakresie planowania i rozdzielania zadań produkcyjnych. Przedstawiono koncepcyjny projekt oparty na łańcuchu bloków, który ma zapewnić rzetelną ocenę dostępności zasobów produkcyjnych oraz zwiększyć przejrzystość i możliwość ich nadzoru we współpracujących sieciach produkcyjnych. Nie bez znaczenia są również aspekty poprawiające jakość w gospodarowaniu zasobami oraz bezpieczeństwo danych.

Bibliografia

1. Kelly J., Williams A., Forty big banks test blockchain-based bond trading system, Reuters, March 2016 [online].
2. Kar I., Estonian citizens will soon have the words most hack-proof-health-care records, Quartz, March 2016 [online].
3. Lacey S., The Energy blockchain. How bitcoin could be a catalyst for the distributed grid, Green Tech Media, February 2016 [online].
4. Oparah D., 3 ways that the blockchain will change the real estate market, TechCrunch, February 2016 [online].
5. Mizrahi A., A blockchain-based property ownership recording system, 2015 [online].
6. I.-C. Lin, T.-C. Liao, A survey of blockchain security issues and challenges, I. J. Netw. Secur. 19 (2017).
7. Korpela K., Hallikas J., Dahlberg T., Digital Supply Chain Transformation toward Blockchain Integration. [In:] Hawaii International Conference on System Sciences (HICSS): 2017 Jan 4-7; Waikoloa Village, Hawaii; 2017. p. 4182-4191.
8. Lohmer J., Lasch R., Blockchain in operations management and manufacturing: Potential and barriers, Computers & Industrial Engineering 149 (2020) 106789.
9. Vukolić M., The quest for scrabble blockchain fabric: Proof-of-Work vs. BFT replication in International Workshop on Open Problems in Network Security, Springer, 2015.
10. Wood G., Ethereum: A secure decentralised queneralised transaction ledger, Ethereum Project Yellow Paper, vol. 151, 2014.

11. Greenspan G., Avoiding the pointless blockchain project, online, November, 2015.
12. Friedman S., Before the blockchain: 4 questions to answer, online, June 2018.
13. Hackius N., Petersen M., Blockchain in logistics and supply chain: trick or treat? [In:] Proceedings of the Hamburg International Conference of Logistics (HICL): 2017 Oct 12-14; Hamburg, Germany. Berlin: Epubli; 2017, p. 3-18.
14. Abeyratne S., Monfared R., Blockchain Ready Manufacturing Supply Chain Using Distributed Ledger. International Journal of Research in Engineering and Technology. 05, (2016).
15. Zhi Li, W.M. Wang, Guo Liu, Layne Liu, Jiadong He, G.Q. Huang, Toward open manufacturing: A cross-enterprises knowledge and services exchange framework based on blockchain and edge computing, Industrial Management & Data Systems, Vol. 118, Issue: 1, pp. 303-320, (2018), <https://doi.org/10.1108/IMDS-04-2017-0142>
16. Zhi Li, Layne Liu, Ali Vatankhah Barenji, Waiming Wang. Cloud-based Manufacturing Blockchain: Secure Knowledge Sharing for Injection Mould Redesign. Procedia CIRP, Volume 72, 2018, Pages 961-966, ISSN 2212-8271, <https://doi.org/10.1016/j.procir.2018.03.004>
17. Toyoda K., Mathiopoulos P.T., Sasase I., Ohtsuki T., A novel blockchain-based productownership management system (POMS) for anti-counterfeits in the post supply chain, IEEE Access, vol. 5, no. 99, 2017.
18. Lee J.H., Pilkington M., How the blockchain revolution will reshape the consumer electronics industry [future directions], IEEE Consumer Electronics Magazine, vol. 6, no. 3, 2017.
19. Puthal D., Malik N., Mohanty S.P., Kougianos E., Yang C., The blockchain as a decentralized security framework, IEEE Consumer Electronics Magazine, vol. 7, no. 2, 2018.
20. Dorri A., Kanhere S.S., Jurdak R., Towards an optimized blockchain for IoT. In Proceeding of the Second International Conference on Internet-of-Things Design and Implementation, ACM, April 2017.
21. Dori A., Steger M., Kanhere S.S., Jurdak R., Blockchain A distributed solution to automotive security and privacy, IEEE Communications Magazine, vol. 55, no.12.
22. Steger M., Dori A., Kanhere S.S., Römer K., Jurdak R., Karner M., Secure wireless automotive software updates using blockchains: A proof of concept in Advanced Microsystems for Automotive Applications, 2017, Springer 2018.

POTENCJAŁ ZASTOSOWANIA TECHNOLOGII BLOCKCHAIN W NOWOCZESNEJ PRODUKCJI NA PRZYKŁADZIE WYBRANYCH OBSZARÓW ZARZĄDZANIA PRZEDSIĘBIORSTWEM

Streszczenie

W publikacji przedstawiono analizę dotyczącą integracji zagadnień zrobotyzowanej produkcji z technologią blockchain. Dokonano analizy struktury i właściwości technologii blockchain oraz dystrybucji danych w łańcuchu bloków, w obszarze zarządzania produkcją. Ponadto zaproponowano zastosowanie BCT w procesie przemysłowym. W dalszej części zaproponowano (oparte na BCT) rozwiązanie, dedykowane wspomaganie podejmowania decyzji w zakresie planowania i rozdzielania zadań produkcyjnych. Przedstawiono koncepcyjny projekt przepływu danych produkcyjnych oparty na łańcuchu bloków.

Słowa kluczowe: technologia blockchain, nowoczesna produkcja, implementacja blockchain.

THE POTENTIAL OF USING BLOCKCHAIN TECHNOLOGY IN MODERN PRODUCTION ON THE EXAMPLE OF SELECTED AREAS OF ENTERPRISE MANAGEMENT

Abstract

The publication presents an analysis on the integration of robotic production with blockchain technology. The structure and properties of blockchain technology and data distribution in the blockchain in the area of production management were analyzed. In addition, the use of BCT in an industrial process has been proposed. Later, a solution based on BCT was proposed, dedicated to supporting decision-making in the field of planning and allocating production tasks. A conceptual design of a production data flow based on a blockchain is presented.

Keywords: blockchain technology, modern production, blockchain implementation.

Natalia BARTECZKO¹

KATALIZATORY HETEROGENICZNE W METATEZIE OLEFIN

1. Wprowadzenie

Metateza olefin została odkryta ponad pół wieku temu [1-3] i stanowi dziś kluczową technologię stosowaną w przemyśle: petrochemicznym, chemicznym i polimerowym [4, 5]. Reakcje sprzęgania oparte na metatezie są obecnie uznawane za najskuteczniejsze reakcje tworzące wiązania węgiel-węgiel. Dzięki możliwości syntezy struktur cyklicznych, w tym makrocykli z wysoką selektywnością do izomerów cis lub trans, reakcje oparte w szczególności na metatezie krzyżowej (CM), metatezie en-yn i metatezie krzyżowej z otwarciem pierścienia (ROCM) przewyższają inne popularne reakcje tworzące wiązania C–C, takie jak np. reakcja Hecka pod względem selektywności. Jak dotąd jednak wysokie liczby TON (turnover number) sięgające nawet 20 milionów, które są aktualnie standardem w reakcjach Hecka, nie zostały jeszcze osiągnięte w żadnej reakcji metatezy. W konsekwencji, w metatezie olefin stosowane są wysokie ilości katalizatora, zwykle w zakresie 0,01-2% mol. W katalizie homogenicznej przekłada się to na zbyt wysoki poziom zanieczyszczenia produktów metalami i ligandami, co okazuje się być realną przeszkodą dla produktów farmaceutycznych. Dlatego, aby uniknąć kosztownego i czasochłonnego oczyszczania, w ciągu ostatnich 15 lat pojawiło się wiele badań na temat katalizatorów metatezy osadzanych na nośnikach. Poza niewielkim zanieczyszczeniem produktu katalizatorem i produktami jego rozkładu, takie rozwiązanie niesie ze sobą również zaletę prostego i szybkiego oddzielenia pozostałego katalizatora od mieszaniny reakcyjnej. Mimo, że katalizatory heterogeniczne zwykle mogą być ponownie użyte w reakcji, to w przypadku katalizatorów metatezy osadzonych na nośniku jest to niestety niemożliwe, ze względu na ich ograniczoną trwałość. W związku z tym, większość doniesień o wielokrotnym użyciu heterogenicznych katalizatorów metatezy przedstawia

¹ Natalia.Barteczko@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rch5>.

użycie 0,5%mol lub większych ilości katalizatora w stosunku do substratu, aby osiągnąć wartości TON pomiędzy 1000-4000 [6-11].

Głównym celem niniejszej publikacji jest przedstawienie różnych sposobów immobilizacji katalizatorów metatezy na nośnikach zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Opisano także całkowicie nowe podejście do immobilizacji katalizatorów metatezy np. pracujących w fazie ciekłej na nośniku (SILP). Artykuł składa się z 6 sekcji. W pierwszej zawarto wprowadzenie do tematu, w drugiej opisano katalizatory w metatezie olefin, trzecia i czwarta to przedstawienie informacji na temat katalizatorów metatezy immobilizowanych na nośnikach organicznych oraz nośnikach nieorganicznych. Kolejno omówiono alternatywne sposoby immobilizacji katalizatorów metatezy. Całość zakończono podsumowaniem.

2. Katalizatory w metatezie olefin

W przypadku metatezy olefin główną rolę w mechanizmie reakcji odgrywają katalizatory. W literaturze opisano wiele przykładów zarówno homo-, jak i heterogenicznych układów katalitycznych do inicjacji reakcji metatezy [12]. Wśród nich najbardziej przebadane są te oparte na metalach bloku d, takich jak molibden (Mo) [13], wolfram (W) [14], tytan (Ti) [15] i – co najważniejsze – ruten (Ru) [16].

Dopiero trzy dekady po odkryciu metatezy i 10 latach po wyjaśnieniu jej mechanizmu dokonano pierwszego znaczącego osiągnięcia w opracowaniu odpowiedniego katalizatora. W latach osiemdziesiątych tzw. kompleksy Schrocka – kompleksy zawierające w swojej strukturze W i Mo – zaproponował amerykański badacz Richard Schrock [17]. Stwierdzono, że wykazują one wysoką enancjoselektywność w reakcjach RCM i ROM, jednak ze względu na ich wrażliwość na wilgoć i powietrze, reakcje z ich użyciem muszą być prowadzone w atmosferze gazu obojętnego, w warunkach ściśle bezwodnych [17, 18].

Kolejnym ważnym krokiem w katalizie metatezy było opracowanie katalizatora Grubbsa pierwszej generacji opartego, na Ru. Kompleksy zaproponowane przez Roberta Grubbsa charakteryzowały się wieloma zaletami w porównaniu ze starszymi kompleksami Schrocka, takimi jak wyższa reaktywność wobec niepodstawionych olefin, większa wszechstronność (ich zastosowanie nie tylko w reakcjach RCM i ROM, ale także CM i ADMET) oraz co najważniejsze – stosunkowo dobra odporność na powietrze i wilgoć [17]. Jednak istotne ograniczenia tego katalizatora były jego słaba stabilność termiczna oraz niska aktywność w metatezie podstawionych olefin [17]. Mimo swojej niedoskonałości stanowił podstawę do dalszego rozwoju katalizatorów na bazie Ru.

Pierwsza modyfikacja katalizatora Grubbsa pierwszej generacji miała na celu wzmocnienie jego aktywności po podstawieniu fosfiny przez N-heterocykliczny karben. Zwiększenie aktywności (również w przypadku podstawionych olefin) nie było jednak jedynym atutem nowego kompleksu o nazwie katalizator Grubbsa drugiej generacji. Wśród dalszych ulepszeń wymienić można wyższą stabilność termiczną oraz lepszą odporność na działanie powietrza i wilgoci [17].

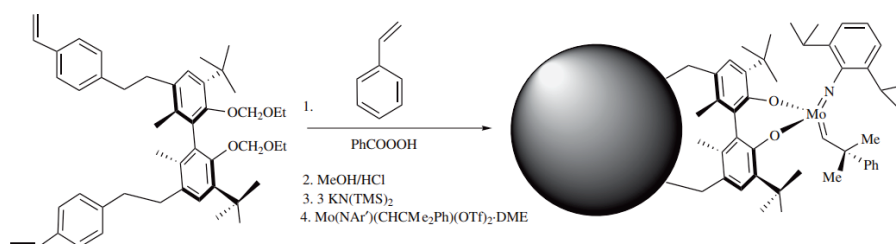
W 1999 roku zespół Hoveydy zaproponował podstawienie fosfiny przez chelatującą grupę orto-izopropoksylową; powstały kompleks określany jest jako katalizator Hoveydy-Grubbsa pierwszej generacji [19]. Dzięki tej modyfikacji uzyskano doskonałą odporność na działanie tlenu i wilgoci oraz podatność katalizatora na recykling [19], co zwiększyło jego przydatność, zwłaszcza z przemysłowego punktu widzenia [17]. Rok później w dwóch odrębnych publikacjach – Hoveydy [20] i Blecherta [21] – przedstawiono inną odmianę kompleksu – znaną jako katalizator Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji (HG-2); tym razem całkowicie pozbawionej fosfin struktury.

W nowym tysiącleciu kolejny potencjalny katalizator metatezy zaproponował profesor Karol Grela. Dzięki włączeniu grupy azotowej do katalizatora Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji jego reaktywność wzrosła nawet w temperaturze pokojowej [17].

Wysiłek badawczy chemików metaloorganicznych ostatecznie doprowadził do opracowania wysoce aktywnych i selektywnych, dobrze zdefiniowanych, homogenicznych katalizatorów metatezy olefin, które zrewolucjonizowały sposób, w jaki obecnie konstruowane są złożone cząsteczki i polimery. Katalizatory te można podzielić na dwie główne klasy: alkilideny metali o wysokim stopniu utlenienia, głównie oparte na Mo i W, oraz alkilideny Ru.

3. Katalizatory metatezy immobilizowane na nośnikach organicznych

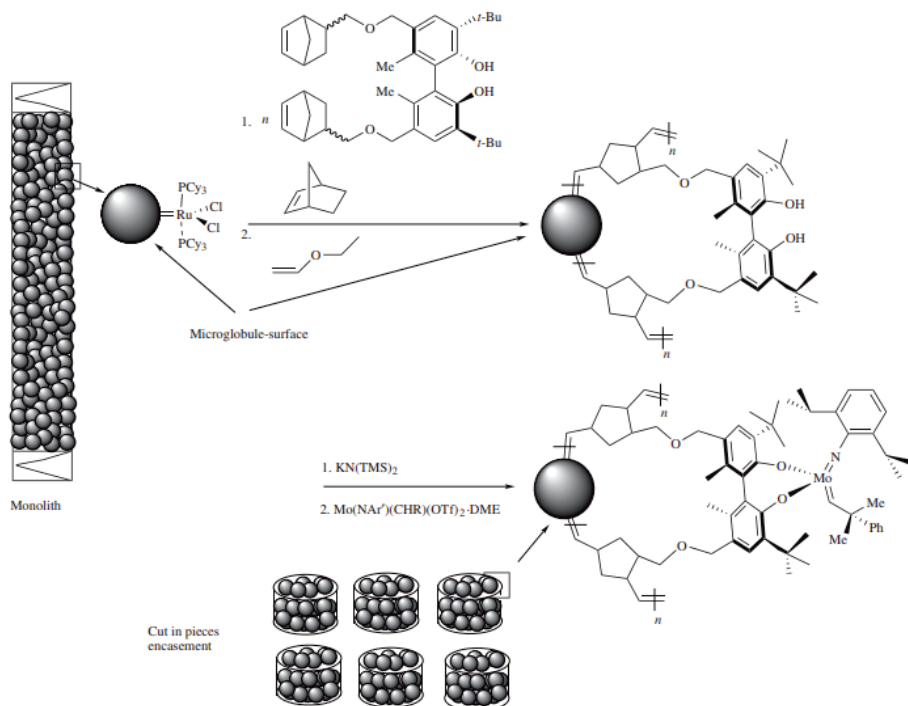
Pierwszą wersję katalizatora Schrocka na nośniku polimerowym opisali Schrock i Hoveyda w 2002 roku [22]. Po wprowadzeniu chiralnego ligandu bifenylowego, który zawierał dwa ugrupowania styrenowe, wolnorodnikowej polimeryzacji ligandu, a następnie reakcji z bistriflanem molibdenu uzyskali pożądaną katalizator (schemat 1), który został efektywnie wykorzystany w różnych enancjoselektywnych reakcjach RCM (Metateza Zamykania Pierścienia) i ROCM.



Schemat 1. Pierwsza immobilizacja katalizatora Schrocka przez polimeryzowalny chiralny ligand BIPHEN [22]

Scheme 1. First immobilization of Schrock catalyst by polymerizable chiral ligand BIPHEN [22]

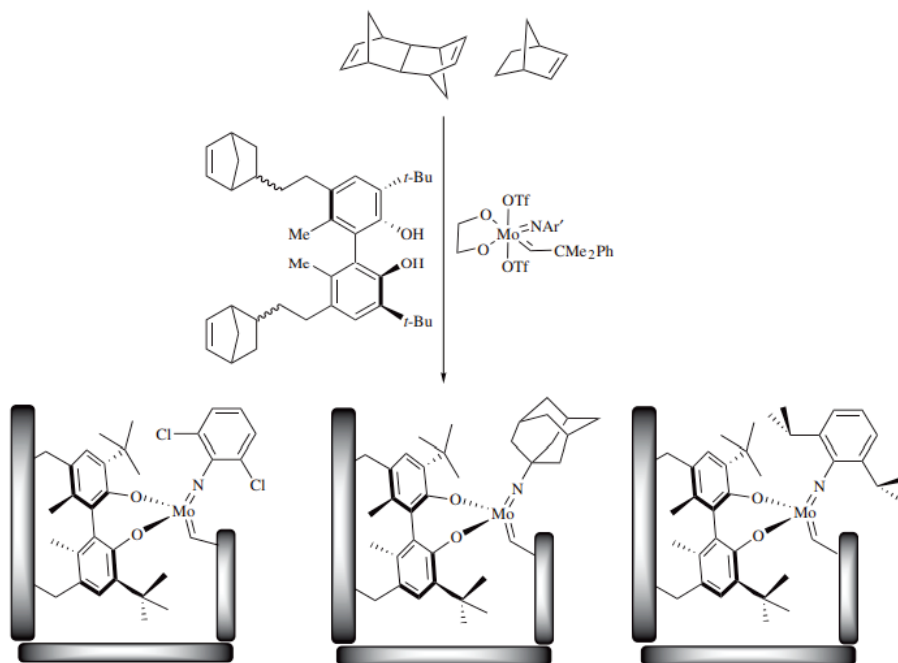
Na podstawie badań przedstawionych przez Schrocka i Hoveyde zespół Buchmeiser'a opracował katalizator, w którym jako ligand zastosowano binafityl podstawiony bis-nornorn-2-enem. Polimeryzacja przez metatezę z otwarciem pierścienia (ROMP) ligandu, a następnie reakcja z prekursorem katalizatora dała odpowiedni katalizator na nośniku, który zastosowano w serii asymetrycznych reakcji RCM [23]. Używając tego samego ligandu, Buchmeiser zaproponował podobny katalizator, ale osadzony na monolicie (schemat 2). Takie monolityczne nośniki [24] składają się z pojedynczego kawałka materiału polimerowego, który zawiera duże pory transportowe, zwykle w reżimie 5–10 μm , a poza tym nie jest porowaty. Pozwala to na prowadzenie reakcji w sposób ciągły z dużymi prędkościami liniowymi, przy jednoczesnym utrzymaniu powstałego przeciwnościennia znacznie poniżej 200 MPa. To z kolei pozwala na szybki transfer masy pomiędzy miejscami katalitycznymi na powierzchni tych monolitów a fazą transportu zawierającą produkty [25]. Wykorzystując wysoką porowatość nośnika (60%), katalizator osadzony na monolicie pocięto na kawałki i zastosowano w układzie o wysokiej przepustowości, w którym nośnik służył jednocześnie jako naczynie reakcyjne, nośnik katalizatora i filtr [26].



Schemat 2. Chiralny katalizator Schrocka zaimmobilizowany na monolicie dla asymetrycznej reakcji RCM [24]

Scheme 2. Chiral Schrock catalyst immobilized on a monolith for asymmetric RCM reaction [24]

Opierając się na swojej pierwszej oryginalnej koncepcji, Schrock i Hoveyda [27] przygotowali serię katalizatorów heterogenicznych do zastosowania w asymetrycznych reakcjach metatezy. Zespół Schrocka i Hoveydy przygotował nośniki pochodzące z ROMP, zawierające chiralne katalizatory Schrocka na bazie bifenyłu otrzymywane przez jednoetapową syntezę, w której katalizator Schrocka służy również jako katalizator polimeryzacji (Schemat 3) [27].

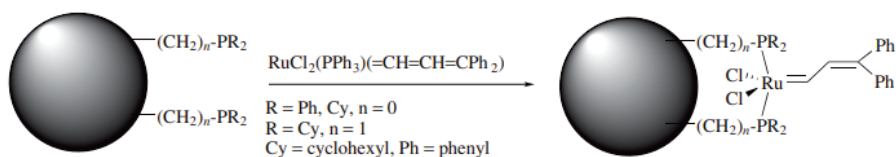


Schemat 3. Synteza chiralnych katalizatorów Schrocka metodą ROMP [27]

Scheme 3. Synthesis of chiral Schrock catalysts by the ROMP method [27]

Obecnie dostępne są różne typy katalizatorów rutenowych, określane zwykle jako katalizatory Grubbsa pierwszej, drugiej i trzeciej generacji [6-8] oraz Hoveydy-Grubbsa pierwszej i drugiej generacji [9, 10]. Ponadto opracowano szeroką gamę pokrewnych katalizatorów z modyfikacjami w N-heterocyklicznym karbenie (NHC) lub ligandzie alkilidenu. Wszystkie te różne typy katalizatorów można przyłączyć do nośnika poprzez wiązanie z fosfiną, NHC, alkilidenu lub przez wymianę macierzystych ligandów halogenkowych (chlorkowych).

Fosfiny, w szczególności NHC, silnie koordynują się z rutenem na wielu stopniach utlenienia. Umożliwiają przywiązanie Ru-alkilidenu do nośnika, co czyni je atrakcyjnymi ligandami, ponieważ NHC nie tylko wiąże katalizator, ale także większość produktów jego rozkładu, tym samym pozwalając na bardzo niskie zanieczyszczenia Ru w produktach. Zespół Grubbsa jako pierwszy przywiązał katalizator na bazie Ru-alkilidenu $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CHCH}=\text{CPh}_2)$ na polimodyfikowanym fosfinami polimerze (styren)-ko-poli(diwinylbenzen) (Schemat 4) [28]. Ten katalizator na nośniku wykazał niską aktywność w metatezie cis-2-pentenu oraz w ROMP norborn-2-enu. Powodem była: niepełna substytucja fosfiny, efekt chelatacji fosfiny oraz ograniczona dyfuzja. Nie podano natomiast informacji na temat zawartości metali w produktach.

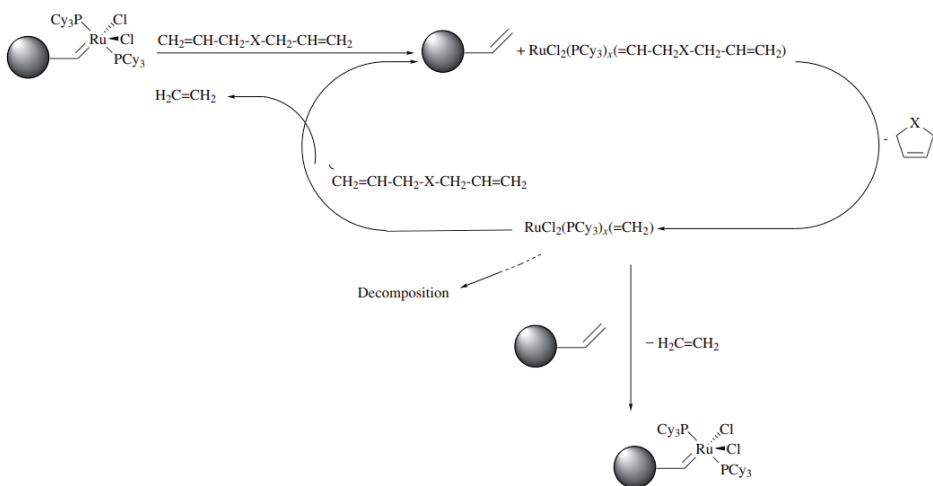


Schemat 4. Synteza pierwszej immobilizowanej wersji katalizatora Grubbsa [28]

Scheme 4. Synthesis of the first immobilized version of Grubbs' catalyst [28]

Pierwszej modyfikacji katalizatora Grubbsa zmodyfikowanego przez NHC do stosowania w RCM dokonał zespół Blecherta [29]. Hydroksymetylowany NHC był osadzony na nośniku opartym na PS-DVB. Ta sama grupa przyłączyła również katalizator Grubbsa drugiej generacji do monolitycznego nośnika [30-33] oraz osadziła katalizator Hoveydy-Grubbsa na żywicy Wang.

Przywiązanie dowolnego katalizatora metatezy przez ligand alkilidenny do nośnika silnie opiera się na mechanizmie uwalniania lub „bumerangu” (schemat 5). W 1999 roku Barrett wraz z zespołem [34, 35] po raz pierwszy zaproponowali tę koncepcję i przygotowali pierwszy katalizator typu Grubbsa przywiązany przez ligand alkilidenny do PS-DVB. Otrzymany heterogeniczny katalizator mógł być ponownie wielokrotnie użyty, w różnych reakcjach RCM; natomiast tę „możliwość recyklingu” należy raczej przypisać niskim obciążeniom substratu niż prawdziwemu mechanizmowi bumerangu.



Schemat 5. Mechanizm „bumerangu” w reakcjach metatezy [34, 35]

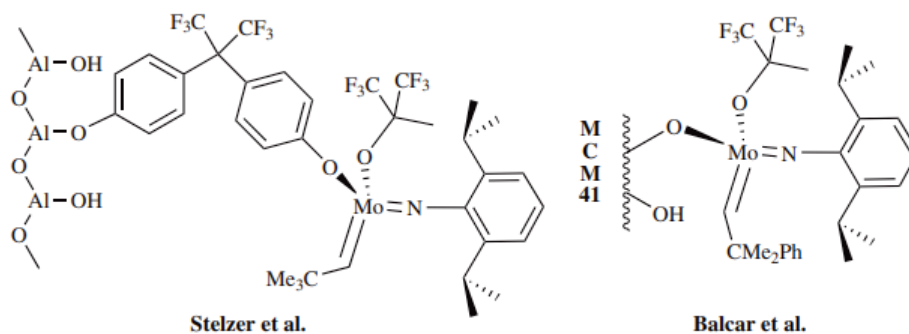
Scheme 5. The "boomerang" mechanism in metathesis reactions [34, 35]

Później prace te rozszerzono i do nośników polimerowych przywiązano katalizator Grubbsa drugiej generacji [36-38] oraz katalizator Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji [39]. O ile w literaturze pojawiły się pewne argumenty, że taki mechanizm może faktycznie działać w przypadku ligandów typu Hoveyda [40, 41], o tyle nadal pozostaje on dość dyskusyjny [42].

4. Katalizatory metatezy immobilizowane na nośnikach nieorganicznych

Pierwszy artykuł na temat katalizatora Schrocka zaimmobilizowanego na nośniku nieorganicznym został opublikowany w 1998 roku przez zespół Stelzera [43]. Przereagowali Al_2O_3 z heksafluorobisfenolem A i $\text{Mo}(\text{N}-2,6-(2\text{-Pr})_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_3)((\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2)_2$ (rysunek 1).

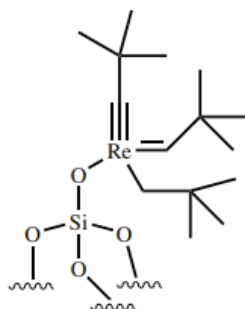
Rok później zespół Buffona [44] wykazał możliwość tworzenia się połączeń Mo-amido-(Mo-NHR) przez 1,2-addycję powierzchniowych grup hydroksylowych w poprzek wiązania $\text{Mo}=\text{NR}$. Dzięki temu układowi na nośniku otrzymano polimery o wyższej zawartości cis niż uzyskane z $\text{Mo}(\text{N}-2,6-(2\text{-Pr})_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_3)((\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2)_2$. Zmodyfikowana wersja tego katalizatora została użyta do ciągłych reakcji metatezy [45]. Balcar zastosował podobne podejście i osadził $\text{Mo}(\text{N}-2,6-(2\text{-Pr})_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})((\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2)_2$ na MCM-41 (rysunek 1). Zaprojektowany katalizator zastosowano w CM i ROMP.



Rys. 1. Proponowana struktura katalizatorów Schrocka immobilizowanych odpowiednio na Al_2O_3 i MCM-41 [43, 45]

Fig. 1. Proposed structure of Schrock catalysts immobilized on Al_2O_3 and MCM-41, respectively [43, 45]

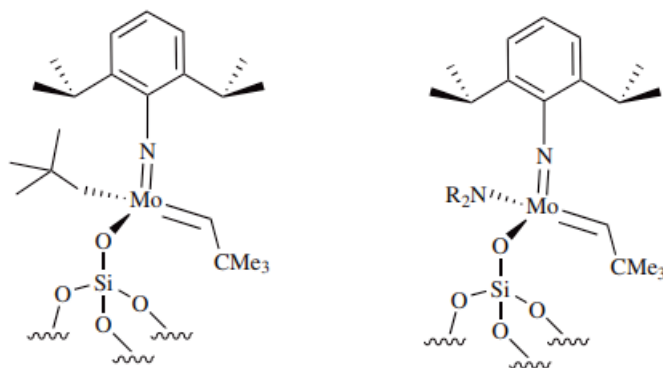
W 2001 roku Copéret i Basset [46] przedstawili katalizator renowy osadzony na nośniku krzemionkowym (rysunek 2), który wykazał aktywność w homometatezy propenu.



Rys. 2. Kompleks Renu na nośniku krzemionkowym [46]
 Fig. 2. Rhine complex on a silica support [46]

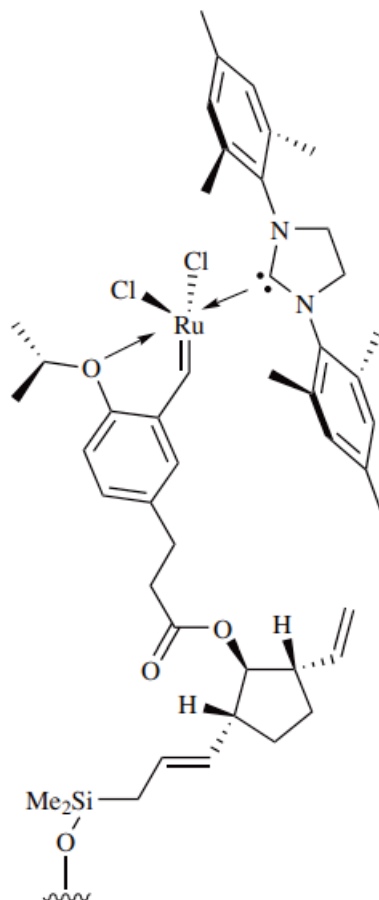
Na podstawie wyników otrzymanych z Re-alkilidenu związanymi z powierzchnią krzemionki, Copéret, Basset i Schrock [47] udowodnili strukturę tych katalizatorów przez prostą reakcję krzemionki z $\text{Mo}(\text{N}-2,6-(2\text{-Pr})_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_3)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$. Dodowem były wyniki analiz ciała stałego NMR, FT-IR i analizy elementarnej. Początkowe TOF (turnover frequency) dla tych katalizatorów w homometatezie 1-oktenu i oleinianu etylu wyniosły $0,06$ i $0,04 \text{ s}^{-1}$. W podobny sposób przygotowano i scharakteryzowano kompleks wolframu, którego początkowe TOF dla metatezy propenu wynosiło $0,14 \text{ s}^{-1}$ [48, 49].

Immobilizacja katalizatorów Schrocka trzeciej generacji, w których jeden alkoholan zastąpiono ligandem amidowym, takim jak pirolid lub difenylamid (rysunek 3), dała układy na nośnikach, które pozwoliły na uzyskanie TOF dla homometatezy propenu i oleinianu metylu na poziomie: $0,6$ i $0,15 \text{ s}^{-1}$. W ten sposób Schrock, Copéret i Eisenstein [47, 50, 51] wykazali, że duże znaczenie ma izolacja centrów aktywnych Mo i Re od dużych ligandów sililoksyłowych nośnika, tym samym skutecznie tłumiąc reakcje dimeryzacji.



Rys. 3. Immobilizacja Mo-alkilidenu na krzemionce [47, 50, 51]
 Fig. 3. Immobilization of Mo-alkyliden on silica [47, 50, 51]

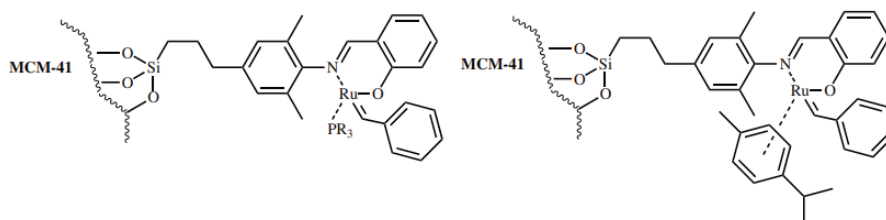
2001 roku Hoveyda [52] opisał immobilizację dobrze zdefiniowanego katalizatora metatezy na bazie Ru na monolitycznym nośniku na bazie krzemionki (rysunek 4). Za pomocą tego systemu przeprowadzono serię reakcji RCM i ROCM z wysoką wydajnością. W wybranych przypadkach zanieczyszczenie produktów rutenem mieściło się w zakresie 40-60 ppm; jednak dla większości reakcji zaobserwowano zanieczyszczenia w zakresie 100-1700 ppm.



Rys. 4. Katalizator Hoveydy-Grubbsa na monolitycznym nośniku krzemionkowym [52]
Fig. 4. Hoveyda-Grubbs catalyst on monolithic silica support [52]

Verpoort opisał serię katalizatorów Grubbsa na nośniku MCM-41 i zastosował je w różnych reakcjach ROMP i RCM (rysunek 5) [53-55]. Zespół pod przewodnictwem Lee [56] z powodzeniem zastosował złoto „ozdobione” katalizatorem Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji do wielu heterogenicznych reakcji RCM. Innowacyjne podejście do katalizatorów metatezy osadzonych na nośniku nieorganicznym opisali Kirschning i Grela [57]. Przygotowali dimetyloaminopochodną katalizatora Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji

i przyłączyli ten związek do poli(kwasu styrenosulfonowego) (PS-SO₃H). Tak zmodyfikowany polimerem system został następnie zmieszany z pierścieniami Raschiga i przekształcony w nieorganiczny/organiczny materiał hybrydowy. Efektem zastosowania ich w różnych reakcjach RCM były zanieczyszczenia Ru, które mieściły się w zakresie 21-102 ppm.



Rys. 5. Katalizatory typu Grubbsa na nośniku MCM-41 [53, 54]
Fig. 5. Grubbs-type catalysts on the MCM-41 support [53, 54]

Ruhe [58, 59] opisał modyfikację krzemionki katalizatorem Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji i wykazał znaczenie nośnika krzemionkowego. Przedstawiony katalizator powoduje w RCM niskie zanieczyszczenia produktu Ru, wynoszące około 20 ppm.

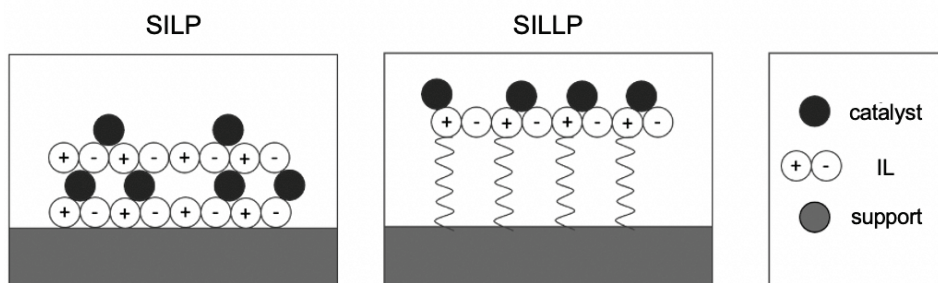
Wykorzystując krzemionkę z grupami aminowymi, Mingotaud opisał katalizator Grubbsa pierwszej generacji osadzony na krzemionce, który zastosowano w polimeryzacji norborn-2-enu. Opierając się na tego rodzaju chemii, Grubbs i in. [60] przedstawili dwa różne systemy katalityczne, które pozwalały na przeprowadzenie reakcji RCM z wysoką wydajnością, a zawartość Ru w produktach wynosiła <5 ppb. Thieuleux zastosował katalizator Grubbsa drugiej generacji osadzony na krzemionce w metatezie oleinianu etyl, którego TON wynosiło 17000.

5. Alternatywne sposoby immobilizacji katalizatorów metatezy

Wykorzystując wysoką stabilność i wyraźne powinowactwo katalizatorów Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji do krzemionki, wiele grup badawczych po prostu dokonało fizycznej adsorpcji tych katalizatorów na powierzchni krzemionki, MCM-41 i SBA-15 [61-64]. Użycie ich w różnych reakcjach ROMP, CM i RCM pokazało, że wymywanie się Ru z nośnika bardzo zależało od polarności użytych substratów. Fontaine udowodnił również znaczenie modyfikacji wewnętrznej powierzchni nośnika na przykładzie mezoporowatego SBA-15 w celu zwiększenia trwałości katalizatora adsorbowanego fizycznie.

Jednym z rozwiązań pozwalających na wzmocnienie zarówno stabilności, jak i aktywności katalizatorów (zarówno metalicznych, jak i enzymatycznych) jest ich fizyczne połączenie z cieczami jonowymi (ILs) unieruchomionymi na

stałych porowatych podłożach [65, 66]. Systemy, w których ILs są fizycznie zaadsorbowane na matrycy, nazywane są jako SILP, natomiast określenie SILLP stosuje się w przypadku ILs związanych kowalencyjnie z nośnikiem [66]. W literaturze jako powszechnie stosowane nośniki można znaleźć materiały takie jak CNTs, polimery, glinki i kompozyty [67]. Graficzne porównanie systemów SILP i SILLP przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Graficzne porównanie systemów SILP i SILLP [66]

Fig. 6. Graphical comparison of SILP and SILLP systems [66]

Niedawno SILP oraz SILLP zostały z powodzeniem zastosowane w metatezie olefin. Wasserscheid [68] jako pierwszy przedstawił system oparty na SILP, w którym katalizator Grubbsa drugiej generacji został rozpuszczony w cieczy jonowej, która następnie była osadzona na krzemionce, uzyskując obiecujące wyniki.

W 2015 roku Franciò opisał dwa katalizatory SILLP, które zespół Hagiwara zastosował w RCM i CM [69]. Pierwszy, składający się z katalizatora Grubbsa i [hmim][PF₆] na krzemionce, który pozwolił na przeprowadzenie sześciu cykli reakcyjnych, oraz drugi, zapewniający trzy cykle katalityczne, składający się z katalizatora Grubbsa wstępnie modyfikowanego ligandem imidazoliowym oraz [bmim][PF₆], zaimmobilizowanych na nanomembranie poliimidowej.

Thomas i Marvey [65] opisali badania przeprowadzone pod przewodnictwem Duguea, w których autorzy przeprowadzili reakcje RCM oleinianu metylu w sposób ciągły, katalizowane przez system SILP ze sprężonym CO₂. Sam system SILP składał się z kompleksu na bazie Ru zaadsorbowanego na cienkiej warstwie cieczy jonowej [bmim][NTf₂] osadzonej na matrycy krzemionkowej. Osiągnięto konwersję 64%.

Bardzo ciekawe badania przeprowadził zespół Lee [70]. Ich celem było zastosowanie systemów SILLP w RCM wielu dniów. MWCNT służyły jako nośnik dla katalizatora Hoveydy fizycznie zaadsorbowanego na [bmim][PF₆]. Stwierdzono, że przy wysokich konwersjach (od 99% w cyklu I do 94% w cyklu X) można przeprowadzić do 10 cykli katalitycznych.

Ten sam zespół zbadał także aktywność katalityczną nanocząstek Pd i kompleksów opartych na Ru osadzonych na MWCNT modyfikowanych imidazoliowymi ILs w tandemowym procesie metatezy/uwodorniania [71].

Zastosowanie systemu SILLP pozwoliło na wykonanie czterech cykli reakcyjnych i ułatwiło odzysk katalizatora (ekstrakcja 2-propanolem). Spadek aktywności katalitycznej spowodowany był wymywaniem Ru.

6. Podsumowanie

Wraz z pojawieniem się nowoczesnych, stabilnych i wydajnych katalizatorów metatezy rozwinęło się zapotrzebowanie na katalizatory osadzone na stałych nośnikach organicznych lub nieorganicznych. Odpowiedzią na to zapotrzebowanie jest duża liczba artykułów, jakie powstały w ostatnim czasie na temat nowych heterogenicznych katalizatorów metatezy olefin. Jednak tylko kilka z nich z sukcesem zastosowano w procesach ciągłych, a jest to rozwiązanie dużo atrakcyjniejsze dla zastosowań przemysłowych.

Chociaż przywiązanie katalizatora do nośnika przez metal-alkiliden wydaje się stosunkowo łatwe do wykonania, to żaden z tych układów nie pozwala na dobre odzyskiwanie katalizatora. Jest to osiągalne dzięki systemom opartym na katalizatorach Ru immobilizowanych na nośnikach przez ligand NHC lub przez metatezę chlorków. Dzięki katalizatorom Schrocka opartym na Mo, opracowano i z powodzeniem zastosowano wiele katalizatorów immobilizowanych przez alkohole lub ligand N-aryloimidowy.

Imponujące wartości TON udało się uzyskać w przypadku katalizatorów immobilizowanych na nośnikach nieorganicznych, opartych na Mo, W i Re, ale tylko dla reakcji metatezy prostych alkenów.

Obiecującym rozwiązaniem dla katalizatorów metatezy osadzanych na nośnikach wydają się być układy SILP i SILLP, które umożliwiają osiągnięcie wysokich wydajności i selektywności reakcji metatezy; pozwalają na łatwe wydzielenie produktów o niskim zanieczyszczeniu Ru oraz kilkukrotne wykorzystanie heterogenicznego katalizatora.

Bibliografia

1. Banks R.L., Bailey G.C., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1964, 3, 170-173.
2. Banks R.L., *Chemtech.* 1986, 16, 112-117.
3. Eleuterio H.S., *J. Mol. Catal.* 1991, 65, 55-61.
4. Grubbs R.H., Wenzel A.G., O'Leary D.J., Khosravi E., *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, 2015.
5. Ivin K.J., Mol J.C., *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, London, 2nd ed., 1997.
6. Buchmeiser M.R., *New. J. Chem.* 2004, 28, 549-557.
7. Buchmeiser M.R., *Chem. Rev.* 2009, 109, 303-321.
8. Copéret C., Beilstein J., *Org. Chem.* 2011, 7, 13-21.

9. Clavier H., Grela K., Kirschning A., Mauduit M., Nolan S.P., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 6786-6801.
10. Sommer W.J., Weck M., *Coord. Chem. Rev.* 2007, 251, 860-873.
11. Buchmeiser M.R., *Catal. Today* 2005, 105, 612-617.
12. Schuster M., Blechert S., *Olefin metathesis in organic chemistry*, *Angew. Chemie (International Ed. English)* 1997, 36, 19, 2036-2056.
13. Schaverien C.J., Dewan J.C., Schrock R.R., Multiple metal-carbon bonds, Well-characterized, highly active, Lewis acid free olefin metathesis catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 10, 2771-2773.
14. Schrock R.R., Hoveyda A.H., Molybdenum and Tungsten Imido Alkylidene Complexes as Efficient Olefin-Metathesis Catalysts, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2003, 42, 38, 4592-4633.
15. Tebbe F.N., Parshall G.W., Ovenall D.W., Titanium-catalyzed olefin metathesis, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 17, 5074-5075.
16. Planer S., Jana A., Grela K., Ethyl Lactate: A Green Solvent for Olefin Metathesis, *ChemSusChem*. 2019, 12, 20, 4655-4661.
17. Retajczyk M., Wróblewska A., Katalizatory metatezy olefin, modyfikacje liganda NHC, *Wiadomości Chem.* 2017, 71, PL ISSN 0043-5104, 5-6.
18. Seiders T.J., Ward D.W., Grubbs R.H., Enantioselective ruthenium-catalyzed ring-closing metathesis, *Org. Lett.* 2001, 3, 20, 3225-3228.
19. Kingsbury J.S., Harrity J.P.A., Bonitatebus P.J., Hoveyda A.H., A recyclable Ru-based metathesis catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 4, 791-799.
20. Garber S.B., Kingsbury J.S., Gray B.L., Hoveyda A.H., Efficient and recyclable monomeric and dendritic Ru-based metathesis catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 34, 8168-8179.
21. Gessler S., Randl S., Blechert S., Synthesis and metathesis reactions of a phosphine-free dihydroimidazole carbene ruthenium complex, *Tetrahedron Lett.* 2000, 41, 51, 9973-9976.
22. Hultsch K.C., Jernelius J.A., Hoveyda A.H., Schrock R.R., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 589-593.
23. Kröll R.M., Schuler N., Lubbad S., Buchmeiser M.R., *Chem. Commun.* 2003, 2742-2743.
24. Buchmeiser M.R., *Polymer.* 2007, 48, 2187-2198.
25. Beckert S., Stallmach F., Bandari R., Buchmeiser M.R., *Macromolecules.* 2010, 43, 9441-9446.
26. Mayr M., Wang D., Kröll R., Schuler N., Prühs S., Fürstner A., Buchmeiser M.R., *Adv. Synth. Catal.* 2005, 347, 484-492.
27. Dolman S.J., Hultsch K.C., Pezet F., Teng X., Hoveyda A.H., Schrock R.R., *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 10945-10953.
28. Nguyen S., Grubbs R.H., *J. Organomet. Chem.*, 1995, 497, 195-200.

29. Schürer S.C., Gessler S., Buschmann N., Blechert S., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 3898-3901.
30. Mayr M., Mayr B., Buchmeiser M.R., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 3839-3842.
31. Mayr M., Mayr B., Buchmeiser M.R., *Des Monomers Polym.* 2002, 5, 325-337.
32. Buchmeiser M.R., *J.Mol.Catal.A: Chem.* 2002, 190, 145-158.
33. Randl S., Buschmann N., Connon S.J., Blechert S., *Synlett.* 2001, 1547-1450.
34. Ahmed M., Barrett A.G.M., Braddock D.C., Cramp S.M., Procopiou P.A., *Tetrahedron Lett* 1999, 40, 8657-8662.
35. Barrett A.G.M., Braddock D.C., Polymer supported catalysts for olefin metathesis. WO 01/72421 A1.
36. Ahmed M., Arnauld T., Barrett A.G.M., Braddock D.C., Procopiou P.A., *Synlett.* 2000, 1007-1009.
37. Jafarpour L., Nolan S.P., *Org. Lett.* 2000, 2, 4075-4078; b) Nolan S.P., Jafarpour L., Simply assembled and recyclable polymer-supported olefin metathesis catalysts. US 6.921. 736 B1.
38. Jafarpour L., Heck M-P., Baylon C., Lee H-M., Mioskowski C., Nolan S.P., *Organometallics* 2002, 21, 671-679.
39. Garber S.B., Kingsbury J.S., Gray B.L., Hoveyda A.H., *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 8168-8179.
40. Kingsbury J.S., Hoveyda A.H., *J.Am.Chem.Soc.* 2005, 127, 4510-4517.
41. Su H.L., Hongfa C., Bazzi H.S., Bergbreiter D.E.m *Macromol. Symp.* 2010, 297, 25-32.
42. Vorfalt T., Wannowius K.J., Plenio H.m *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 148, 5191-5194.
43. Preishuber-Pflügl P., Buchacher P., Eder E., Schitter R.M., Stelzer F., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1998, 133, 151-158.
44. Wolke S.I., Buffon R., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000, 160, 181-187.
45. Preishuber-Pflügl P., Eder E., Stelzer F., *e-Polymers.* 2002.
46. Chabanas M., Baudouin A., Copéret C., Basset J-M., *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 2062-2063.
47. Blanc F., Copéret C., Thivolle-Cazat J., Basset J-M., Lesage A., Emsley L., Sinha A., Schrock R.R., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 1216-1220.
48. Rhers B., Salameh A., Baudouin A., Quadrelli E.A., Taoufik M., Copéret C., Lefebvre F., Basset J-M., Solans-Monfort X., Eisenstein O., Lukens W.W., Lopez L.P.H., Sinha A., Schrock R.R., *Organometallics* 2006, 25, 3554-3557.
49. Copéret C., *Dalton Trans* 2007, 5498-5504.

50. Solans-Monfort X., Filhol J.S., Coperet C., Eisenstein O., *New J. Chem.* 2006, 30, 842-850.
51. Sinha A., Lopez P.P.H., Schrock R.R., Hock A.S., Müller P., *Organometallics* 2006, 25, 1412-1423.
52. Kingsbury J.S., Garber S.B., Giftos J.M., Gray B.L., Okamoto M.M., Farrer R.A., Fourkas J.T., Hoveyda A.H., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 4251-4256.
53. De Clercq B., Lefebvre F., Verpoort F., *New J. Chem.* 2002, 26, 120-1208.
54. De Clercq B., Lefebvre F., Verpoort F., *Appl. Catal. A.* 2003, 247, 345-364.
55. Walter F., De Clerqu B., *Metal Complexes Useful in Metathesis and Other Reactions.* US 2005/0043541.
56. Lee B.S., Namgoong S.K., Lee S., *Tetrahedron Lett.* 2005, 46, 4501-4503.
57. Michrowska A., Mennecke K., Kunz U., Kirschning A., Grela K., *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 13261-13267.
58. Michalek F., Mädge D., Rühle J., Bannwarth W., *Eur. J. Org. Chem.* 2006, 577-581.
59. Michalek F., Mädge D., Rühle J., Bannwarth W., *J. Organomet. Chem.* 2006, 691, 5172-5180.
60. Allen D.P., Van Wingerden M.M., Grubbs R.H., *Org. Lett.* 2009, 11, 1261-1264.
61. Van Berlo B., Houthoofd K., Sels B.F., Jacobs P.A., *Adv. Synth. Catal.* 2008, 350, 1949-1953.
62. Yang H., Ma Z., Wang Y., Fang L., *Chem. Commun.* 2010, 46, 8659-8661.
63. Balcar H., Shinde T., Zilková N., Bastl Z., Beilstein, *J. Org. Chem.* 2011, 7, 22-28.
64. Staub H., Guillet-Nicolas R., Even N., Kayser L., Kleitz F., Fontaine F.G., *Chem. Eur. J.* 2011;17:4254-4265.
65. Thomas P.A., Marvey B.A., Room temperature ionic liquids as green solvent alternatives in the metathesis of oleochemical feedstocks, *Molecules*, 2016, 21, 2.
66. Wolny A., Chrobok A., *Ionic Liquids for Development of Heterogeneous Catalysts Based on Nanomaterials for Biocatalysis*, 2021.
67. Szelwicka A., Wolny A., Grymel M., Jurczyk S., Boncel S., Chrobok A., *Chemo-Enzymatic Baeyer-Villiger Oxidation Facilitated with Lipases Immobilized in the Supported Ionic Liquid Phase*, *Materials (Basel)*. 2021, 14, 13, 3443.
68. Scholz J., Loekman S., Szesni N., Hieringer W., Görling A., Haumann M., Wasserscheid P., *Adv. Synth. Catal.* 2011, 353, 2701-2707.

69. Franciò G., Hintermair U., Leitner W., Unlocking the potential of supported liquid phase catalysts with supercritical fluids: Low temperature continuous flow catalysis with integrated product separation, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2015, 373, 2057.
70. Lee S., Shin J.Y., Lee S.G., Ionic CNT-supported Ru-carbene complex for recyclable ring-closing metathesis, *Tetrahedron Lett.* 2013, 54, 7, 684-687.
71. Lee S., Shin J.Y., Lee S.G., Imidazolium-salt-functionalized ionic-CNT-supported Ru-carbene/palladium nanoparticles for recyclable tandem metathesis/hydrogenation reactions in ionic liquids, *Chem. An Asian J.*, 2013, 8, 9, 1990-1993.

KATALIZATORY HETEROGENICZNE W METATEZIE OLEFIN

Streszczenie

Metateza olefin uznawana jest za jedne z najbardziej skutecznych narzędzi syntetycznych odkąd opracowano dobrze zdefiniowane katalizatory, o wysokiej odporności na powietrze i wilgoć. Niemniej jednak, stosowanie katalizatorów w układach homogenicznych jest obarczone problemami takimi jak utrudniony recykling oraz znaczne zanieczyszczenie produktu katalizatorem. Jednym z rozwiązań pozwalających na przewyższenie powyższych trudności jest zastosowanie układów heterogenicznych. Umożliwia to efektywne związanie komercyjnie dostępnych katalizatorów ze stałymi nośnikami, co skutkuje zwiększoną czystością produktu oraz możliwością recyklingu katalizatora. Głównym celem tej pracy było przedstawienie różnych sposobów immobilizacji katalizatorów metatezy na nośnikach organicznych jak i nieorganicznych. Opisano także całkowicie nowe podejście do immobilizacji katalizatorów metatezy np. pracujących w fazie ciekłej na nośniku (SILP).

Słowa kluczowe: katalizator, metateza olefin, nośnik, immobilizacja.

HETEROGENEOUS CATALYSTS IN OLEFIN METATHESIS

Abstract

Olefin metathesis is considered to be one of the most effective synthetic tools since well-defined catalysts with high resistance to air and moisture have been developed. Nevertheless, the use of catalysts in homogeneous systems is fraught

with problems such as difficult recycling and significant contamination of the product with catalyst. One of the solutions proposed to overcome these problems is to apply heterogeneous systems. This enables the effective binding of commercially available catalysts with solid supports, resulting in increased product purity and the possibility of recycling the catalyst. The main aim of this work was to present various methods of immobilization of metathesis catalysts on organic and inorganic supports. A completely new approach to the immobilization of metathesis catalysts, e.g. those operating in the liquid phase on a carrier (SILP), was also described.

Keywords: catalyst, olefin metathesis, catalyst support, immobilization.

Barbara BENISIEWICZ¹, Sławomira PAWEŁCZYK², Marzena KŁUSEK³

COMPARATIVE ANALYSIS OF HEALTHY AND WITHERING PINUS SYLVESTRIS L. TREES, CONSIDERING THE TREE RING WIDTH

1. Introduction

From year to year, we observe the increasingly visible effects of climate change. Since the second half of the 20th century, the average annual temperature in Poland has increased by 0.9°C [1]. The years in period 2000-2016 are among the warmest years in history in Poland [2]. The greenhouse effect is contributing to the increasing frequency of extreme meteorological events such as drought. Over the past 25 years, droughts in Poland have appeared with higher frequency, they cover greater areas, and their effects are more severe on the environment. The effects of drought are clearly visible in forests, where it causes not only stand dieback, but also a reduction in tree resistance to disease and pest attacks [1]. An example of this situation are the events of 1979-1992 in Poland, when mass decay of tree stands could be observed. After heavy rainfall and tree flooding in 1980-1981, there was a severe drought in 1982. These quick and unfavorable changes in weather conditions translated into the death of individual trees and entire forest stands [1].

Poland occupies a leading position in Europe in terms of the share of forests in the country's area. Currently, the forest area in Poland is over 9.2 million hectares, which corresponds to 30.8% [3]. The forest cover in Poland is similar to the average forest cover in the world (30.6%), to the forest cover of Europe (excluding Russia) 32.2% and North America (33%) [3]. Larger shares of forests are found in South America (49%), Europe with Russia (44.7%) and Central

¹ Barbara.Benisiewicz@polsl.pl, Zakład Geochronologii i Badań Izotopowych Środowiska, Instytut Fizyki – Centrum Naukowo-Dydaktyczne, Politechnika Śląska

² Sławomira.Pawelczyk@polsl.pl, Zakład Geochronologii i Badań Izotopowych Środowiska, Instytut Fizyki – Centrum Naukowo-Dydaktyczne, Politechnika Śląska

³ Marzena.Klusek@polsl.pl, Zakład Geochronologii i Badań Izotopowych Środowiska, Instytut Fizyki – Centrum Naukowo-Dydaktyczne, Politechnika Śląska

America (38%), which have the highest forest cover in the world. On the other hand, Poland's forest cover is much greater than that of Africa (23%), Oceania (23%) and Asia (19%) [3]. The most common stands in Poland are between 40 and 80 years old, and the main forest-forming species is Scots pine (*Pinus Sylvestris* L.), accounting for 68.8% of forests [4].

Trees are a great natural paleoclimatic archives. They have their own unique pattern of ring widths, allowing to create chronologies of annual increments going back tens or hundreds of years [5]. Annual tree growth has two distinct growth zones: early and late wood. Early (spring) wood, gives 40 ± 80% of the annual growth in the width of the rings. Late (summer) wood is darker because it contains smaller, denser and mechanically stronger cells, the growth rate of which slows down and stops in the fall [6]. Water availability influences changes in the early and / or late growth patterns of the wood. The tree ring width and the amount of early or late wood can be affected by changes in temperature, sunlight and the slope of the land [6]. The comparison of the ring width of several trees growing in the same area allows to create a local chronology. The comparison of the obtained chronology with meteorological data allows for the analysis of the influence of climate on the growth of trees. While there are many other natural archives of paleoclimatic information, such as sediments from lakes, glaciers, oceans and peat bogs, the availability of trees and the annual or seasonal resolution of the data make them very convenient research material [5].

In Europe, the most common research species are pines and oaks, whose chronologies date back to 7000 and 8000 years, respectively. The chronologies of these and other long-lived trees, such as California Pine, form the basis of dendrochronological dating [5]. Coniferous species dominate 68.4% of Poland's forest area, and the most common tree is pine. The more frequent occurrence of coniferous forests is related, among others, to their preference by the wood industry in the 19th century, and in the case of pine, with their high resistance to unfavorable conditions (they grow even on poor quality soils) [7]. The aim of this study is to compare the structure and sensitivity of healthy and withering trees growing next to each other. The objectives of this study are to create a record of the annual tree ring width for 2 Scots pines and to analyze the influence of climate on the width of annual increments of both trees.

2. Materials and methods

2.1. Study area

The region of Silesia where the samples were taken is a very densely populated and highly urbanized area of Poland. Due to the presence of mineral deposits in this region, industry developed dynamically, which resulted in the progressive degradation of the environment [8]. The Silesian Region is described as the most polluted in Poland [9]. Currently, there are many green areas and

forests in Silesia, which places this region at the 5th in the share of forest cover per unit area of regions in the country [8]. However, many trees growing there are affected by the effects of drought, as a result of which a significant part of the forest is overgrown with dead stands or remains empty after logging individuals that had no chance of further growth. These factors make the vicinity of Silesia a valuable area for studies of annual tree rings width of healthy and withering species and their sensitivity to climate change.

The samples were collected from Imielów belonging to the Świerklaniec Forest District, covering 18.1 thousand ha of forests [10]. The area of the forest inspectorate covers 12 localities [11]. Most of the area of the Świerklaniec Forest District is highly urbanized and covers areas with a high population density. Therefore, in the forests there can be find wild garbage dumps, devastation of information boards and rubbish bins [11]. The forest cover of the Świerklaniec Forest District is about 52%, of which three-quarters of the stand are pines, 12% birch trees, and a few percent each oaks, spruces and other species [12]. Due to high sum of precipitation and very good thermal conditions, the climatic conditions of the Świerklaniec Forest District can be classified as very favorable for the growth and breeding of the forest [11]. In the central part of the forest district, 9 km from the site there is the Świerklaniec meteorological station (Figure 1), from which data on average monthly temperatures and monthly sum of precipitation were obtained. About 3 km from the site there is the "Miasteczko Śląskie" zinc smelter (Figure 1), which emits pollutants that may affect the growth of trees.

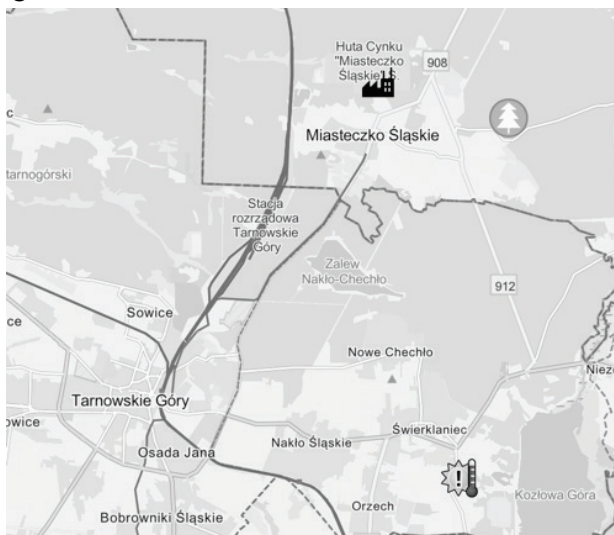


Fig. 1. Location of the sampling site (tree symbol), the "Miasteczko Śląskie" zinc smelter (factory symbol) and the meteorological station (sun and thermometer symbol). [Own study]

Rys. 1. Lokalizacja miejsca poboru próbek (symbol drzewa), Huty Cynku „Miasteczko Śląskie” (symbol fabryki) oraz stacji meteorologicznej (symbol słońca i termometru). [Opracowanie własne]

2.2. Dendrochronology

Two Scots pines (healthy and withering) were sampled from the forests of the Świerklaniec Forest District. The samples were taken in October, when the temperature was positive 24 hours a day, which facilitated drilling in trees. In both examined trees 4 drill holes with a diameter of 5.15 mm were made using increment borer in the directions corresponding to the directions of the world. The small diameter of the borehole causes relatively little damage to the plant itself and, according to the foresters, does not require sealing. The incremental drill consists of 3 parts: a drill bit, a handle and a small, semicircular metal tray on which the tree core extends. Samples were taken at breast height of the tree trunk. Collected samples were subjected to analysis in order to create the record of the width of annual rings of studied trees. In order to better visualize the annual increments, the samples were scraped gently with a knife and, if necessary, wetted with water. To prevent the sample from rotating during the measurement, the increments were placed in a profiled wooden tray. The analysis has been done using the LINTAB tree-ring measuring device with 0.001 mm precision, combined with a microscope Zeiss Stemi 305 equipped with a camera Axiocam 208 color and computer software [13] available at the Silesian University of Technology. The results for individual trees were compared with each other and any differences were re-examined under the microscope. In order to obtain the best results, the correlation coefficients were compared, and the obtained growth-ring series were subjected to visual analysis.

R studio was used to analyze the results obtained from the program. A tree ring records were computed by ARSTAN [14] and plotted using dplR package [15]. To examine correlations between temperature, precipitation and the trees growth, treeclim package was used. The features of the treeclim package use the Pearson's linear correlation coefficient to calculate the correlation [16]. Treeclim allows to analyze the relationship between the tree-ring and climate data, using moving windows that identify the potential change in the climate-growth relationship over time [17]. The dendroclimatic window was set from October of the previous year to current May, with a 35-year moving interval with a year offset. The moving correlation function was used to demonstrate the temporal stability of dendroclimatic relations [16]. The positive and negative event years for both trees were determined using the pointRes package of the R program, based on introduced by Cropper the normalization in the moving window method [18]. To identify event years, one absolute threshold on the number of standard deviations was set. Threshold value for defining event years was adjusted as 0.75 [18].

2.3. Meteorological data

Data about monthly temperatures and sum of precipitation from the "Świerklaniec" meteorological station were obtained for the period 1967-2015

from the website of the Institute of Meteorology and Water Management National Research Institute [19]. On average, the entire area of the forest district is characterized by a temperature of 8.1°C, which is the same as the long-term average at the Świerklaniec station. Data from this station indicate that the warmest month is July (the long-term average monthly air temperature is 17.7°C), and the coldest is January (-1.9°C) [11]. These data were used to study the effects of climate on the width of the annual tree rings.

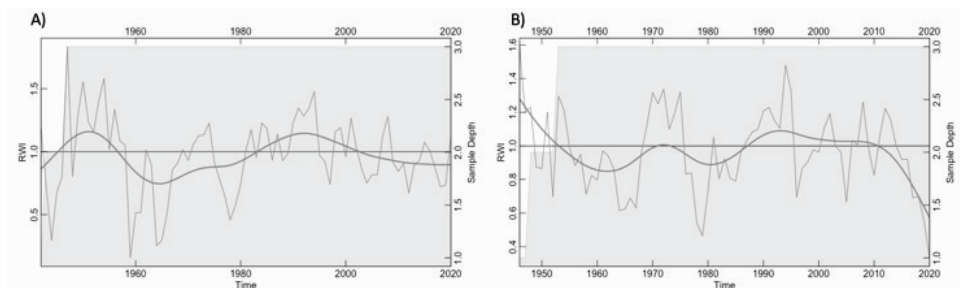


Fig. 2. A) Standardized tree ring width record for a healthy tree. The record was created from the measured TRW (tree ring width) of 3 cores for a healthy tree, B) Standardized tree ring width record for a withering tree. The record was created from the measured TRW of 3 cores for a withering tree; an additional line represents smoothed spline, shaded area is sample depth, RWI is ring-width index. [Own study]

Rys. 2. A) Standaryzowany zapis szerokości słoików dla zdrowego drzewa. Rekord został utworzony na podstawie zmierzonej TRW (szerokość słoików) 3 rdzeni dla drzewa zdrowego, B) Standaryzowany rekord szerokości słoików dla usychającego drzewa. Rekord został utworzony na podstawie zmierzonej TRW 3 rdzeni dla usychającego drzewa; dodatkowa linia reprezentuje wygładzony splajn, zacieniony obszar to głębokość próbki, RWI to wskaźnik szerokości pierścienia. [Opracowanie własne]

3. Results

3.1. Dendrochronology

The obtained records of the width of the rings included 6 tree cores from 2 neighboring trees. Two cores were rejected due to poor quality of the research material (multiple cracks, missing parts). The oldest annual increment of a healthy tree was from 1942, and of a withering tree from 1946. For both trees, the last increment included in the record was from 2020. For healthy and withering tree, the standardized tree-ring records were prepared (Figure 2) and the negative event years and the positive event years were specified (Table 1).

Table 1

Negative and positive event years for healthy and withering trees

Negative event years		Positive event years	
Healthy tree	Withering tree	Healthy tree	Withering tree
1959	1952	1954	1953
1964	1964	1974	
1965	1978	1991	
1978		1994	
1979		2001	
1996		2008	
1997			

Source: [Own study]

3.2. Climate-tree growth relationships

Both trees show a significant ($p < 0.05$) positive correlation between tree growth and the temperature in current July, August, January and previous August (Figure 3). In the case of a withering tree, this correlation is more constant over time, and moreover, we can observe significant positive correlations with the current March and February. In August previous year, a significant negative correlation between tree ring width (TRW) and precipitation for both trees can be observed. Although the correlation coefficients have low values (coef. < 0.2) until 2013, values with $p < 0.05$ occur in almost all-time intervals in the case of a healthy tree, but for a withering tree it occurs only in the first analyzed period: 1967-2001. In December previous year, a significant positive correlation between TRW and precipitation can be observed for a withering tree in the second half of the analyzed time intervals. Figure 3 clearly shows that the values of the correlation coefficients between TRW and precipitation are much higher for positive correlations and lower for negative correlations in the case of a withering tree. It can be noticed that in the monthly distribution of the correlation coefficients, both in the case of temperature and precipitation, higher values occur in almost 70% for a withering tree.

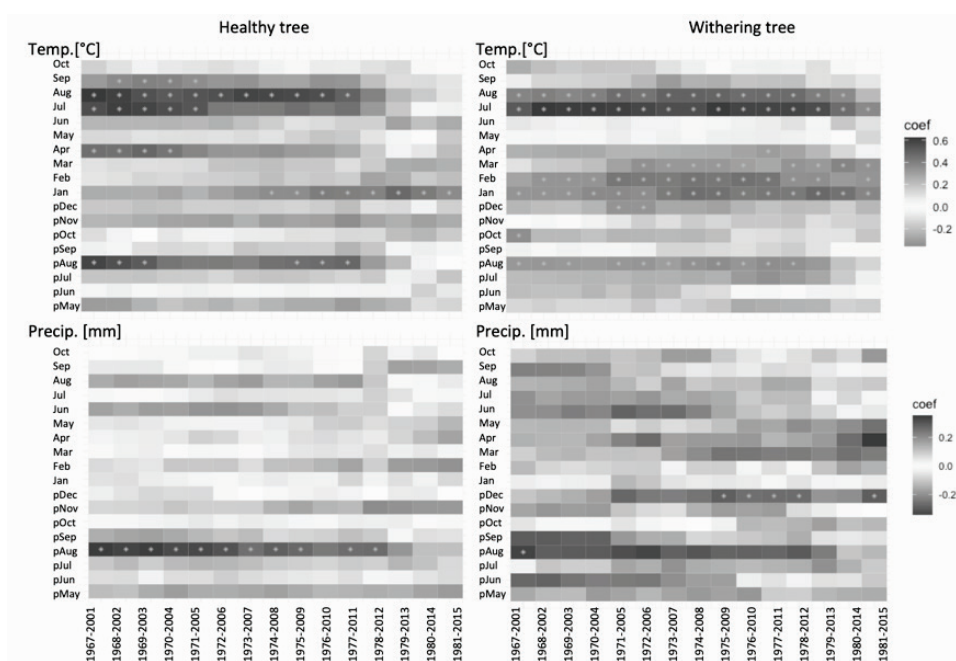


Fig. 3. Moving correlation coefficients for the relationship between average monthly temperature, precipitation, and tree ring width for healthy and withering tree. Dark colour represent higher values of positive correlation coefficient and lower values off negative correlation coefficient, * symbol represents significant correlations, with $p < 0.05$ level. [Own study]

Rys. 3. Ruchome współczynniki korelacji dla zależności między średnią miesięczną temperaturą, opadami i szerokością słoju dla drzewa zdrowego i usychającego. Kolor ciemny oznacza wyższe wartości współczynnika korelacji dodatniej i niższe wartości poza współczynnikiem korelacji ujemnej, *symbol oznacza istotne korelacje, przy poziomie $p < 0,05$. [Opracowanie własne]

4. Discussion and conclusions

The first aim of this work was to make a record for two trees, one of which would probably be rejected in the process of creating local chronology, as it was intended for logging by foresters. However, in this paper, we also wanted to analyze this tree and try to find the differences in the ring width sequences and sensitivity to temperature and precipitation changes, compared to the healthy tree.

The obtained for both trees records of annual tree ring width and negative event years were compared with the results obtained by [20] for Tarnowskie Góry (Figure 1). It should be considered that [20] analyzed the trees growing in the immediate vicinity of the chemical plant "Tarnowskie Góry", so these trees were additionally exposed to the influence of emitted pollution. From the obtained negative event years 1952 and 1979 were also negative event years for trees analyzed by [20], however, there were common time intervals in which ring width index (RWI) declines were visible in both cases. [20] noticed

a decline in the width of the annual tree rings between 2002 and 2009, ascribing it to an increasing number of cars over the period. A similar decline can be seen in the created record (Figure 2). The authors also noticed a clear decline in RWI in the years 1960-1980, which was related to the increase in production in nearby industrial plants. It also had an impact on the trees we analyzed growing in Imielów, for which the RWI values were significantly lower in this period. An additional impact on the reduction of RWI in this period was the commissioning of the "Miasteczko Śląskie" zinc smelter in 1960 and large industrial emissions in the entire Upper Silesian Industrial District in 1960-1980 [20].

Both analyzed trees showed sensitivity to changes in temperature and precipitation. Positive correlations prevailed between temperature and the annual tree ring width, for sum of precipitation negative correlations were more visible. These correlations are especially evident during the summer months. [17] gain similar results obtaining strong positive correlation with current year temperature in June – August and previous growing season temperature. All correlations are more visible for a withering tree. It can be concluded that a weakened tree is more sensitive to any changes in the environment in which it grows, therefore water scarcity or cold winters cause changes in the width of its annual increments. However, more work needs to be done in this topic, more trees in good and worse condition should be analyzed, and other factors influencing tree growth should be considered.

References

1. Łabędzki L.: Problematyka susz w Polsce, Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie 4, 2004.
2. Szwed M.: Variability of precipitation in Poland under climate change, Theoretical and Applied Climatology, 2019.
3. Bank Danych o Lasach: Lasy na świecie i w Europie, <https://www.bdl.lasy.gov.pl/portal/lasy-na-swiecie> [dostęp: 05.05.2022].
4. Państwowe Gospodarstwo Leśne – Lasy.: Wyniki aktualizacji stanu powierzchni leśnej i zasobów drzewnych w Lasach Państwowych–na dzień 1 stycznia 2001 r. [A characterization of resources of State Forests of January 1st 2001]. (Warszawa), 2001.
5. McCarroll D., Loader N.J.: Stable isotopes in tree rings, Quaternary Science Reviews, 2004.
6. Domec J.C., Gartner B. L.: How do water transport and water storage differ in coniferous earlywood and latewood? Journal of Experimental Botany, 2002.
7. Lasy Państwowe: Raport o stanie lasów w Polsce 2020, <https://www.lasy.gov.pl/pl/informacje/publikacje/informacje-statystyczne-i-raporty/raport-o-stanie-lasow/raport-o-lasach-2020.pdf/view> [dostęp 05.05.2022].

8. Miernik K.: Zanieczyszczenie atmosfery województwa śląskiego od początku XXI wieku na przykładzie pyłów zawieszonych (pm10), Inżynieria Środowiska – Młodym Okiem, (Białystok) 2017.
9. Dulias R., Hibszer A.: Województwo śląskie: przyroda, gospodarka, dziedzictwo kulturowe. Wydawnictwo "Kubajak", 2004.
10. Główny Urząd Statystyczny: Rocznik statystyczny leśnictwa, stat.gov.pl [dostęp: 11.03.2022].
11. Nadleśnictwo Świerklaniec: Lasy Nadleśnictwa, <https://swierklaniec.katowice.lasy.gov.pl/lasy-nadlesnictwa> [dostęp: 04.05.2022].
12. Gmina Świerklaniec: Świerklanieckie lasy, <https://samorząd.gov.pl/web/gmina-swierklaniec/swierklanieckie-lasy> [dostęp: 11.03.2022].
13. Rinn F.: TSAP-Win professional, Time series analysis and presentation for dendrochronology and related applications. Version 0.3, Quick reference, 2003.
14. Cook E.R., Kairiukstis L.A.: Methods of dendrochronology: applications in the environmental sciences, Springer Science & Business Media, 2013.
15. R.C. Team et al.: A language and environment for statistical computing, 2013.
16. Zang C., Biondi F.: treeclim: an R package for the numerical calibration of proxy-climate relationships. Ecography, 2015.
17. Rinaldi Brittany N. et al.: Climate and ecological disturbance analysis of Engelmann spruce and Douglas fir in the greater Yellowstone ecosystem, Trees, Forests and People 3, 2021.
18. M. van der Maaten-Theunissen, E. van der Maaten and M.M. van der Maaten-Theunissen: Package 'pointres', 2021.
19. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej: Dane meteorologiczne, https://danepubliczne.imgw.pl/data/dane_pomiarowo_obserwacyjne [dostęp: 12.03.2022].
20. Malik I. et al.: Wpływ emisji zanieczyszczeń atmosferycznych przez Zakłady Chemiczne w Tarnowskich Górach (północna część Wyżyny Śląskiej) na szerokość przyrostów rocznych sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.), Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych 47, 2011.

COMPARATIVE ANALYSIS OF HEALTHY AND WITHERING PINUS SYLVESTRIS L. TREES, CONSIDERING THE TREE RING WIDTH

Abstract

The study area is located in Imielów belonging to the Świerklaniec Forest District, covering 18.1 thousand ha of forests. In distance of 3 km from the research stand, there is a Zinc Smelter "Miasteczko Śląskie", and in 9 km there is a meteorological station. The aim of the study was to perform a comparative analysis of two trees: healthy and withering growing in the same area, under

identical conditions. As part of the research, 4 cores from each of 2 Scots pines (*pinus Sylvestris* L.) were collected, and then their annual increments were measured. The obtained results were used to create a record of the tree ring width for both trees, as well as to determine the positive and negative event years. The data was also compared with data on temperature and precipitation. The analysis of the impact of monthly temperature changes on the width of annual tree rings showed that temperatures in July, August and September had a significant impact on tree growth, but the values of correlation coefficients were higher in the case of a tree affected by drought. The withering tree also showed a much greater sensitivity to changes in sum of monthly precipitation (significant negative correlations for August and September).

Keywords: dendrochronology, tree rings, climate, *pinus Sylvestris* L

ANALIZA PORÓWNAWCZA ZDROWEGO I USYCHAJĄCEGO DRZEWA GATUNKU PINUS SYLVESTRIS L. UWZGLĘDNIAJĄCA SZEROKOŚCI ROCZNYCH PRZYROSTÓW

Streszczenie

Próbki do badań zostały pobrane w miejscowości Imielów należącej do terenu Nadleśnictwa Świerklaniec, obejmującego 18,1 tys ha lasów. W odległości około 3km od stanowiska badawczego znajduje się Huta Cynku „Miasteczko Śląskie”, a w odległości około 9km znajduje się stacja meteorologiczna, z której pozyskano dane o temperaturze i opadach. Celem badań było wykonanie analizy porównawczej dwóch drzew: zdrowego oraz w gorszej kondycji – usychającego, rosnących na tym samym terenie, w identycznych warunkach. W ramach badań pobrano po 4 rdzenie z 2 sąsiadujących ze sobą sosen (*pinus Sylvestris* L.), następnie wykonano pomiary szerokości przyrostów rocznych. Otrzymane wyniki wykorzystano do stworzenia rekordu szerokości rocznych przyrostów dla obu drzew, a także do wyznaczenia lat o podwyższonych i pomniejszonych szerokościach rocznych przyrostów. Dane zostały również porównane z danymi o temperaturze i opadach. Analiza wpływu miesięcznych zmian temperatury na szerokości rocznych przyrostów wykazała, że temperatury w lipcu, sierpniu i wrześniu mają znaczący wpływ na wzrost drzew, jednakże wartości współczynników korelacji były wyższe w przypadku drzewa usychającego. Drzewo suche wykazało się też znacznie większą wrażliwością na zmiany miesięcznych sum opadów (znaczące negatywne korelacje dla sierpnia i września).

Słowa kluczowe: dendrochronologia, przyrosty roczne drzew, klimat, *pinus Sylvestris* L.

Wioletta CEBULSKA¹

EMISJA POLA ELEKTROMAGNETYCZNEGO PRZEZ HULAJNOGI ELEKTRYCZNE

1. Wprowadzenie

W obecnych czasach niemal wszędzie spotyka się urządzenia zasilane energią elektryczną, stale zwiększa się również liczba użytkowników sprzętów elektronicznych, między innymi hulajnóg elektrycznych. Urządzenia te są źródłami promieniowania elektromagnetycznego. Rozwój wielu dziedzin nauki i techniki doprowadził do szerokiego zastosowania energii elektrycznej w gospodarce, a także w życiu codziennym człowieka. W związku z tym ludzie stale są narażeni na działanie pola elektromagnetycznego o różnych częstotliwościach. Częstym tematem do dyskusji jest więc wpływ pola elektromagnetycznego na zdrowie człowieka.

Pole elektromagnetyczne, w zależności od wielkości natężenia oraz od częstotliwości, może powodować różne dolegliwości u osób mających częsty kontakt z urządzeniami elektronicznymi. Niekorzystnym wynikiem takiego promieniowania może być tzw. efekt termiczny występujący wskutek przemiany energii promieniowania na ciepło. Wywołuje to zmiany patologiczne na ludzkim ciele. Istnieje także efekt pozatermiczny, powstały bez podwyższenia temperatury ciała pod wpływem promieniowania, dokonując w nim zmian patofizjologicznych [1, 2, 3].

Ze względu na rosnącą liczbę użytkowników hulajnóg elektrycznych wydaje się konieczne zbadanie emisji pola elektromagnetycznego wytwarzanego przez to urządzenie. Spora liczba osób przechowuje oraz ładuje swoje hulajnogi elektryczne w domu, ma więc bezpośredni kontakt z polem elektromagnetycznym wytwarzanym przez to urządzenie oraz jego ładowarkę.

Celem artykułu jest pomiar pola elektromagnetycznego emitowanego przez hulajnogi elektryczne oraz ładowarki.

¹ Wioletta.Cebulska@polsl.pl, Wydział Transportu i Inżynierii Lotniczej, Politechnika Śląska.

Niniejszy artykuł zawiera sześć rozdziałów. W pierwszym zawarto wprowadzenie do tematyki badań, w drugim omówiono fizyczne ujęcie pól elektromagnetycznego, magnetycznego oraz indukcji magnetycznej i gęstości mocy. Trzeci opisuje wpływ, jaki pole magnetyczne wywiera na człowieka, rozdział czwarty wyjaśnia czym jest hulajnoga elektryczna, piąty natomiast zawiera informację dotyczącą przeprowadzonych pomiarów pola magnetycznego emitowanego przez hulajnogi elektryczne. Interpretację wyników i podsumowanie artykułu przedstawiono w ostatnim rozdziale.

2. Fizyczne ujęcie pól elektrycznego, magnetycznego, indukcji magnetycznej oraz gęstości mocy

Pole elektryczne wytwarzane jest w otoczeniu naładowanego przewodnika. Jego natężenie to siła, którą wywiera na ładunek jednostkowy; a wyrażona jest w voltach na metr (V/m). Natomiast pole magnetyczne jest to stan przestrzeni, w której siły działają na poruszające się ładunki elektryczne, a także na ciała mające moment magnetyczny, niezależnie od ich ruchu. Natężenie pola magnetycznego wyraża się w amperach na metr (A/m) [4]. Natężenie pola elektrycznego i pola magnetycznego przedstawiają wzory (1) oraz (2).

$$H = f(I) \quad (1)$$

$$E = f(U) \quad (2)$$

gdzie: I – natężenie prądu, A, U – napięcie, V, E – natężenie pola elektrycznego, V/m, H – natężenie pola magnetycznego, A/m.

Pole magnetyczne jest przejawem pola elektromagnetycznego o częstotliwościach w przedziale od 0 Hz (pola stałe) do 300 GHz (promieniowanie mikrofalowe). Powyżej górnej granicy wskazanego zakresu wyróżnia się promieniowania: podczerwone, widzialne, nadfioletowe, rentgenowskie, gamma oraz kosmiczne. Pola elektromagnetyczne dzielą się na naturalne oraz te wytwarzane sztucznie. Naturalne pola związane są ze zjawiskami występującymi w atmosferze (np. wyładowania elektryczne podczas burzy), z kolei pola wytwarzane sztucznie są przejawem działalności człowieka [1].

Do scharakteryzowania pól magnetycznych małych częstotliwości stosowana jest często wielkość alternatywna dla natężenia pola magnetycznego, tj. indukcja magnetyczna, wyrażona w teslach (T) lub gaussach (Gs).

Indukcja magnetyczna jest podstawową wielkością opisującą pole magnetyczne wewnątrz ciała. Jednostką indukcji magnetycznej jest mikrotesla [μ T] lub miligauss [mG].

Indukcję magnetyczną przedstawia wzór (3).

$$B = \mu H \quad (3)$$

gdzie: B – indukcja magnetyczna, μT , μ – przenikalność magnetyczna, T^*m/A ,
 H – natężenie pola magnetycznego, A/m .

Gęstość mocy jest to moc na jednostkę powierzchni w stosunku do kierunku rozchodzenia się promieniowania. Wyraża się ją w watach na metr kwadratowy [W/m^2].

3. Wpływ pola elektromagnetycznego na człowieka

Zagrożenia związane z polem elektromagnetycznym ze względu na fakt, iż są niewidoczne dla oka ludzkiego oraz są niewyczuwalne przez ciało człowieka są bardzo wyjątkowym typem zagrożenia. Bezpośrednie działanie pola elektromagnetycznego jest to takie działanie, które powoduje skupienie się sił linii pola w organizmie przez zwiększenie się parametrów wartości elektrycznych tkanek w stosunku do powietrza. Powoduje to przepływ prądów, które, gdy uzyskają odpowiednio wysoką wartość mogą oddziaływać w organizmie człowieka na system nerwowy, a ponadto wydzielone ciepło dodatkowo podnosi temperaturę tkanek [5].

Zasadniczo rozróżnia się dwa skutki oddziaływania pola elektromagnetycznego na organizm człowieka – termiczne oraz nietermiczne. Oddziaływanie termiczne należy rozpatrywać dla pola elektromagnetycznego o częstotliwości powyżej 100 kHz. Objawia się ono wzrostem temperatury tkanek przez wchłonięcie energii pola elektromagnetycznego w wyniku czego następuje ich uszkodzenie spowodowane przez przegrzanie. Z kolei oddziaływanie nietermiczne należy rozpatrywać przy ekspozycji na pole elektromagnetyczne o częstotliwości poniżej 100 kHz. Oddziaływania te występują jako postać prądów indukowanych wewnątrz ciała przez bezpośrednie sprzężenie z polem elektromagnetycznym tkanek, a także w postaci prądów kontaktowych, które przepływają przez człowieka w chwili dotykania elementów konstrukcji metalowej odbierającego energię pola elektromagnetycznego, które tworzy wtórną energię źródła. Wielkość tego działania charakteryzuje parametr gęstości prądu w częściach ciała organizmu lub też prąd, który całkowicie przepływa przez ciało człowieka.

Oddziaływanie pola elektromagnetycznego nie jest odczuwane zmysłami. Bezpośrednia percepcja pola elektromagnetycznego może wystąpić, kiedy człowiek przebywa w silnych polach magnetycznych lub elektrycznych małych częstotliwości, co może wywołać wrażenia wzrokowe. Ponadto poruszanie się w polu magnetostaticznym wywołuje przepływ w organizmie prądów zaindukowanych i może powodować m.in. zawroty głowy, nudności

i utrudnioną koordynację wzrokowo-ruchową. Ustają one po oddaleniu się od źródła pola magnetostatycznego i dotychczas mają nieustalony wpływ na stan zdrowia przy narażeniu wieloletnim, natomiast mogą istotnie ograniczać zdolność do wykonywania precyzyjnej pracy.

Skutkiem oddziaływania pola elektromagnetycznego mogą być niepożądane zmiany funkcjonowania organizmu. Badania naukowe wskazują, że do możliwych, odległych skutków oddziaływania pola elektromagnetycznego, szczególnie w przypadku silnych narażeń, należy zaliczyć: zaburzenia układów nerwowego i sercowo-naczyniowego oraz odpornościowego, procesy nowotworowe oraz dolegliwości subiektywne, takie jak bóle głowy, zmęczenie, i zaburzenia pamięci [6].

W sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy pracach związanych z narażeniem na pole elektromagnetyczne zostały określone wytyczne dotyczące rozpoznawania obiektów emitujących pole elektromagnetyczne. Określono przy tym miary niezbędne do oceny oddziaływania pola na organizm człowieka. Określono także limity, aby zapobiegać zagrożeniom z udziałem promieniowania elektromagnetycznego. Zostały ustalone również bezpośrednie skutki biofizyczne w organizmie człowieka (skutki termiczne – ogrzanie tkanki przez pochłoniętą energię pola oraz skutki pozatermiczne – mające wpływ na zdrowie psychiczne lub fizyczne przez pobudzenie mięśni, nerwów lub narządów zmysłów). Ponadto omówione zostały prądy kończynowe indukowane (prądy pojemnościowe indukowane bezpośrednio w organizmie i przepływające w kończynach). Ustalono również najwyższe dopuszczalne natężenie pola elektromagnetycznego oraz przedział częstotliwości.

4. Hulajnogi elektryczne

Hulajnoga elektryczna jest to pojazd napędzany elektrycznie, dwuosiowy, z kierownicą, bez siedzenia i pedałów, konstrukcyjnie przeznaczony do poruszania się wyłącznie przez kierującego znajdującego się na tym pojeździe. Kierujący hulajnogą elektryczną jest obowiązany korzystać z jezdni, po której ruch pojazdów jest dozwolony z prędkością nie większą niż 30 km/h. W przypadku gdy brakuje wydzielonej drogi lub pasa ruchu dla rowerów, może korzystać z chodnika lub drogi dla pieszych, jest jednak zobowiązany wtedy jechać z prędkością zbliżoną do prędkości pieszego.

Hulajnoga elektryczna ma silnik elektryczny, który umożliwia uzyskanie prędkości maksymalnej do średnio 25 km/h. Istnieją jednak egzemplarze mogące osiągnąć jeszcze większą prędkość maksymalną. Zasięg maksymalny wynosi około 40 km [7].

Przedmiotem badań jest hulajnoga elektryczna Xiaomi Mi Electric Scooter Pro 2. Jest ona wyposażona w silnik o mocy znamionowej 300 W oraz mocy maksymalnej 600 W. Możliwe jest rozwinięcie prędkości do 25 km/h przy

obciążeniu wynoszącym do 100 kilogramów. Hulajnoga potrafi wjechać na zbocza o nachyleniu do 20%. Wbudowana jest w niej bateria o pojemności 12800 mAh, co pozwala na przejechanie 45 km na jednym ładowaniu. Za pomocą aplikacji mobilnej można ustawić poziom odzyskiwania energii podczas jazdy i hamowania [8]. Hulajnoga została przedstawiona na rysunku 1, a jej dane oraz dane ładowarki w tabeli 1 i 2.



Rys. 1. Hulajnoga elektryczna Xiaomi Mi Electric Scooter Pro 2 [9]

Fig. 1. Xiaomi Mi Electric Scooter Pro 2 [9]

Tabela 1

Dane techniczne hulajnogi Xiaomi PRO 2

Cecha	Wartość
Moc silnika [W]	300
Maksymalna moc silnika [W]	600
Średnica kół [cal]	8,5
Ciśnienie w oponach przód [bar]	2,4 – 2,7
Ciśnienie w oponach tył [bar]	2,7 – 3,4
Maksymalna prędkość [km/h]	25
Zasięg [km]	45
Czas ładowania [h]	9

cd. tabeli 1

Pojemność baterii [Ah]	12,8
Napięcie baterii [V]	37
Zasilanie	Akumulator
Hamulec przedni	Elektryczny
Hamulec tylny	Tarczowy
Amortyzacja	Brak
Waga [kg]	14,2

Źródło: Instrukcja obsługi urządzenia

Tabela 2

Dane techniczne ładowarki do hulajnog elektrycznych

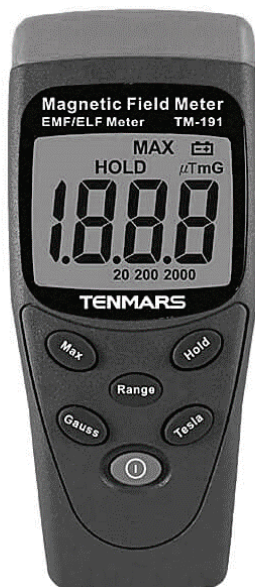
Cecha	Wartość
Wejście	100-240 V – 50/60 Hz 2,0 A MAX
Wyjście	42V, 1,7A

Źródło: Instrukcja obsługi urządzenia

5. Badania pola elektromagnetycznego emitowanego przez hulajnogę elektryczną

W ramach badań postanowiono zmierzyć indukcję magnetyczną, natężenie pola elektrycznego, natężenie pola magnetycznego oraz gęstość mocy emitowane przez hulajnogę elektryczną. Pomiary zostały przeprowadzone w trakcie, gdy hulajnoga była włączona oraz podczas ładowania w okolicy ładowarki, gniazda ładowania, baterii oraz silnika elektrycznego.

Pomiary przeprowadzono z użyciem dwóch mierników pola elektromagnetycznego TM-191 oraz TM-196. Miernik TM-191 jest przyrządem pracującym w zakresie 30 Hz ~ 300 Hz, natomiast miernik TM-196 pracuje w zakresie 10 MHz ~ 8 GHz. W tabelach 3 i 4 przedstawiono parametry techniczne mierników, a urządzenia pomiarowe pokazano na rysunkach 2 i 3.



Rys. 2. Miernik pola elektromagnetycznego TM-191 [10]

Fig. 2. The TM-191 electromagnetic field meter [10]

Tabela 3

Parametry techniczne miernika elektromagnetycznego TM-196

Cecha	Wartość
Mierzone pole	Pole magnetyczne o bardzo niskiej częstotliwości (ELF) 30 Hz ~ 300 Hz
Metoda pomiaru	Sensor jednoosiowy
Pomiary	Dla częstotliwości 30~300 Hz
E (pole elektryczne)	-
H (pole magnetyczne)	200,0 / 2000 mG; 20,00 / 200,0 μT
S (gęstość mocy)	-
Dokładność	±(2,5%+6d) dla częstotliwości 50/60 Hz
Pomiar X, Y, Z	-

Źródło: [10]



Rys. 3. Miernik pola elektromagnetycznego TM-196 [10]
Fig. 3. The TM-196 electromagnetic field meter [10]

Tabela 4

Parametry techniczne miernika elektromagnetycznego TM-196

Cecha	Wartość
Mierzone pole	Pole elektromagnetyczne częstotliwości radiowej 10 MHz ~8 GHz
Metoda pomiaru	Pomiar cyfrowy 3-osiowy
Charakterystyka kierunkowa	Izotropowa, trójosiowa
Współczynnik CAL	Ustawiany w zakresie 0,10~9,99 (domyślnie 1)
Pomiary	Sygnał CW ($f > 50$ MHz)
E (pole elektryczne)	38,0 mV/m; 11,0 V/m
H (pole magnetyczne)	53,0 μ A/m.; 28,64 mA/m
S (gęstość mocy)	0,1000 μ W/m ² ; 309,3 mW/m ² ; 0,1000 μ W/cm ² ; 30,93 μ W/cm ²
Zakresy dynamiki	75 dBm
Dokładność	Błąd absolutny $\pm 0,1$ dBm dla 1 mV/m i 2,45 GHz
Dewiacja izotropowości	± 1 dBm dla 1 mV/m i 2,45 GHz
Pomiar X, Y, Z	Wybór: wszystkie osie, oś X, oś Y albo oś Z

Źródło: [10]

a) Pomiar indukcji magnetycznej

Pomiary indukcji magnetycznej wykonano miernikiem TM-191 działającym w zakresie częstotliwości 30 Hz ~ 300 Hz. Przed rozpoczęciem badania zmierzono wartości tła w pomieszczeniu pomiarowym, a wynosiły one $0,03 \pm 0,01 \mu$ T.

W pierwszym przypadku zostały zbadane hulajnoga elektryczna oraz ładowarka. Hulajnoga została włączona i podłączona do ładowania. Miernik ulokowano w bezpośrednim sąsiedztwie ładowarki. W drugim zbadane zostało gniazdo

ładowania hulajnogi, następnie przeprowadzono pomiar przy baterii oraz pomiar silnika elektrycznego hulajnogi. Za każdym razem wykonano 6 pomiarów. Badania zostały przeprowadzone za pomocą miernika TM-191. Poniżej przedstawione zostały rezultaty badań jako średnia i odchylenie standardowe wykonanych pomiarów w formie tabelarycznej (tabela 5).

Tabela 5

Uzyskane wyniki pomiarów indukcji magnetycznej

Miejsce pomiaru	Odległość	Indukcja magnetyczna [μT] ($\text{t}\text{ł}$: $0,03 \pm 0,01$)
Ładowarka	bezpośrednio	$23,26 \pm 1,5$
Gniazdo ładowania	bezpośrednio	$2,22 \pm 0,8$
Bateria	bezpośrednio	$0,03 \pm 0,01$ ($\text{t}\text{ł}$)
Silnik elektryczny	bezpośrednio	$0,03 \pm 0,01$ ($\text{t}\text{ł}$)

Źródło: badania własne

Po przeprowadzonych badaniach indukcji magnetycznej można stwierdzić, że dużą indukcję magnetyczną wytwarza ładowarka do hulajnogi elektrycznej. Niewielka indukcja pojawia się także przy gnieździe ładowania w hulajnodze. Podczas badania uruchomionej hulajnogi nie stwierdzono jednak indukcji magnetycznej w okolicy baterii oraz silnika elektrycznego – indukcja odpowiadała indukcji $\text{t}\text{ł}$.

b) Pomiar natężenia pola elektrycznego

Pomiary natężenia pola elektrycznego wykonano miernikiem TM-196 działającym w zakresie częstotliwości 10 MHz ~ 8 GHz. Przed rozpoczęciem badania zmierzono wartości $\text{t}\text{ł}$ w pomieszczeniu pomiarowym, a wynosiły one $0,03 \pm 0,01$ mV/m.

Następnie przeprowadzono pomiary hulajnogi oraz ładowarki. Badania zostały przeprowadzone za pomocą miernika TM-196. Za każdym razem wykonano 6 pomiarów. Poniżej przedstawione zostały rezultaty badań jako średnia i odchylenie standardowe wykonanych pomiarów w formie tabelarycznej (tabela 6).

Tabela 6

Uzyskane wyniki pomiarów natężenia pola elektrycznego

Miejsce pomiaru	Odległość	Oś	Natężenie pola elektrycznego [mV/m] (tł: $0,03 \pm 0,01$)
Ładowarka	bezpośrednio	X	$253,2 \pm 16,2$
		Y	$0,03 \pm 0,01$ (tł)
		Z	$26,8 \pm 7,8$
Gniazdo ładowania	bezpośrednio	X	$6,1 \pm 3$
		Y	$0,03 \pm 0,01$ (tł)
		Z	$0,03 \pm 0,01$ (tł)
Bateria	bezpośrednio	X	$0,03 \pm 0,01$ (tł)
		Y	$0,03 \pm 0,01$ (tł)
		Z	$0,03 \pm 0,01$ (tł)
Silnik elektryczny	bezpośrednio	X	$170,9 \pm 31,5$
		Y	$0,03 \pm 0,01$ (tł)
		Z	$232,5 \pm 23,2$

Źródło: badania własne

Po przeprowadzonych badaniach natężenia pola elektrycznego można stwierdzić, że wytwarzane jest ono głównie przez ładowarkę oraz silnik elektryczny hulajnogi. W małym stopniu pojawia się też w okolicy gniazda ładowania. Bateria hulajnogi nie wykazuje natężenia pola elektrycznego. Dopuszczalne wartości parametrów dla badanych częstotliwości, według ustawy Dz. U. 2019 poz. 2448, nie powinny przekraczać 61 V/m , czyli $6,1 \times 10^4 \text{ mV/m}$, więc emisja natężenia pola elektrycznego przez hulajnogę oraz ładowarkę spełniają normę bezpieczeństwa.

c) Pomiar natężenia pola magnetycznego

Pomiary natężenia pola magnetycznego wykonano miernikiem TM-196 działającym w zakresie częstotliwości $10 \text{ MHz} \sim 8 \text{ GHz}$. Przed rozpoczęciem badania zmierzono wartości tła w pomieszczeniu pomiarowym, a wynosiło ono $0,796 \pm 0,001 \mu\text{A/m}$. Następnie przeprowadzono pomiary hulajnogi oraz ładowarki. Badania zostały przeprowadzone za pomocą miernika TM-196. Za każdym razem wykonano 6 pomiarów. Poniżej przedstawione zostały rezultaty badań jako średnia i odchylenie standardowe wykonanych pomiarów w formie tabelarycznej (tabela 7).

Tabela 7

Uzyskane wyniki pomiarów natężenia pola magnetycznego

Miejsce pomiaru	Odległość	Oś	Natężenie pola magnetycznego [$\mu\text{A}/\text{m}$] (tło: $0,796 \pm 0,005$)
Ładowarka	bezpośrednio	X	$685,6 \pm 22$
		Y	$0,796 \pm 0,001$ (tło)
		Z	$43,4 \pm 21,2$
Gniazdo ładowania	bezpośrednio	X	$45,8 \pm 25,8$
		Y	$0,796 \pm 0,001$ (tło)
		Z	$0,796 \pm 0,001$ (tło)
Bateria	bezpośrednio	X	$0,796 \pm 0,001$ (tło)
		Y	$0,796 \pm 0,001$ (tło)
		Z	$0,796 \pm 0,001$ (tło)
Silnik elektryczny	bezpośrednio	X	$171,8 \pm 30$
		Y	$0,796 \pm 0,001$ (tło)
		Z	$356,3 \pm 60,9$

Źródło: badania własne

Po przeprowadzonych badaniach natężenia pola magnetycznego można stwierdzić, że wytwarzane jest ono głównie przez ładowarkę oraz silnik elektryczny hulajnogi. W małym stopniu pojawia się też w okolicy gniazda ładowania. Bateria hulajnogi nie wykazuje natężenia pola magnetycznego. Dopuszczalne wartości parametrów dla badanych częstotliwości, według ustawy Dz. U. 2019 poz. 2448, nie powinny przekraczać $0,16 \text{ A/m}$, czyli $1,6 \times 10^5 \mu\text{A}/\text{m}$, więc emisja natężenia pola magnetycznego przez hulajnogę oraz ładowarkę spełniają normę bezpieczeństwa.

d) Gęstość mocy

Pomiary gęstości mocy wykonano miernikiem TM-196 działającym w zakresie częstotliwości $10 \text{ MHz} \sim 8 \text{ GHz}$. Przed rozpoczęciem badania zmierzono wartości tła w pomieszczeniu pomiarowym, a wynosiło ono $0,000 \mu\text{W}/\text{m}^2$. Następnie przeprowadzono pomiary hulajnogi oraz ładowarki. Badania zostały przeprowadzone za pomocą miernika TM-196. Za każdym razem wykonano 6 pomiarów. Poniżej przedstawione zostały rezultaty badań, jako średnia i odchylenie standardowe wykonanych pomiarów w formie tabelarycznej (tabela 8).

Tabela 8

Uzyskane wyniki pomiarów gęstości mocy

Miejsce pomiaru	Odległość	Oś	Natężenie pola magnetycznego [$\mu\text{W}/\text{m}^2$] (tło: 0)
Ładowarka	bezpośrednio	X	$176,2 \pm 10,3$
		Y	0 (tło)
		Z	$5,1 \pm 2,3$
Gniazdo ładowania	bezpośrednio	X	$5,8 \pm 2,6$
		Y	0 (tło)
		Z	0 (tło)
Bateria	bezpośrednio	X	0 (tło)
		Y	0 (tło)
		Z	0 (tło)
Silnik elektryczny	bezpośrednio	X	$290,3 \pm 70,2$
		Y	0 (tło)
		Z	$38,7 \pm 22,4$

Źródło: badania własne

Po przeprowadzonych badaniach gęstości mocy można stwierdzić, że wykazują ją głównie ładowarka oraz silnik elektryczny hulajnogi. W małym stopniu pojawia się też w okolicy gniazda ładowania. W przypadku baterii zauważyć można brak wartości gęstości mocy. Dopuszczalne wartości parametrów dla badanych częstotliwości według ustawy Dz. U. 2019 poz. 2448, nie powinny przekraczać $10 \text{ W}/\text{m}^2$, czyli $1,0 \times 10^7 \mu\text{W}/\text{m}^2$, więc emisja gęstości mocy przez hulajnogę oraz ładowarkę spełniają normę bezpieczeństwa.

6. Interpretacja wyników i podsumowanie

Szkodliwy wpływ pola elektromagnetycznego zależy też od odległości, z jakiej pole działa na organizm. Jednostką siły pola elektromagnetycznego jest mikrotesla lub miligauss. Niektóre źródła podają, że do zakłócenia biologicznych funkcji człowieka wystarczy nawet 0,2 mikrotesli i że maksymalna dawka, jaką może zaabsorbować człowiek, wynosi około 0,1 mikrotesli. To właśnie dlatego u ludzi mieszkających w pobliżu linii przesyłowych, wież telefonii komórkowej, generatorów elektryczności i podobnych urządzeń zakłócających odnotowuje się dużą liczbę schorzeń [11]. Dane uzyskane w ramach monitoringu promieniowania miejsc dostępnych dla ludności wskazują, że poziom emisji PEM w środowisku w skali kraju jest niski, mieści się w przedziale od 0,29 V/m do 0,45 V/m i stanowi jedynie kilka procent wartości dopuszczalnej, która wynosi 7 V/m [12, 13].

Badania pola elektromagnetycznego wytwarzanego przez hulajnogę elektryczną oraz ładowarkę wynoszą dużo mniej niż wartość dopuszczalna oraz mieszczą się w przedziale średniej wartości ogólnego promieniowania. Wyniki

te nie przekraczały wartości określonych jako dopuszczalne ze względu na ochroną zdrowia i życia pracowników, które zostały określone w normie PN-T-06580-3:2002 [14, 15]. Wykazuje to, że użytkowanie hulajnogi elektrycznej oraz przebywanie w jej bezpośrednim otoczeniu oraz podczas ładowania jest w pełni bezpieczne. Mimo tak optymistycznych wyników badań należy zauważyć jak ważną kwestią jest wiedza na temat szkodliwego oddziaływania pola elektromagnetycznego.

Bibliografia

1. Rączkowski B. (2012), BHP w praktyce, wydanie XIV. Ośrodek doradztwa i doskonalenia kadr Sp. z o. o, Gdańsk.
2. Koradecka D. (2008), Bezpieczeństwo i higiena pracy. CIOP, Warszawa.
3. Augustyńska D, Pośniak M. (2003), Czynniki szkodliwe w środowisku pracy wartości dopuszczalne. CIOP, Warszawa.
4. Aniołczyk H., Bartkiewicz A., Gadzicka E., Gryz K. i in. (2000), Pole elektromagnetyczne źródła – oddziaływanie – ochrona. Instytut medycyny pracy im. prof. J. Nofera, Łódź.
5. [Internet] <http://szkodliwepromieniowanie.pl/widmo-elektromagnetyczne-zrodela-promieniowania/> [dostęp: 25.04.2018].
6. https://www.prawo.pl/kadry/jak-pola-elektromagnetyczne-wplywaja-na-zdrowie,189331.html?fbclid=IwAR0qxtGO1uX7O7wMGX7ambVw48kob0uagqA-1KXrV_wpJd4sYWpwINOpLFk.
7. <https://smartride.pl/elektryczna-hulajnoga-parametry-techniczne-wyjasniamy-ich-znaczenie/>.
8. <https://mi-home.pl/mi-electric-scooter-pro-2>.
9. <https://www.x-kom.pl/p/598624-hulajnoga-elektryczna-xiaomi-mi-pro-2-uvex-filnal-visor.html>.
10. <https://www.merserwis.pl>.
11. Zmysłony M. (2006), Biofizyczne mechanizmy działania pól elektromagnetycznych a skutki zdrowotne. Medycyna Pracy, nr 1.
12. <https://www.czyleko.pl/narazenie-na-pole-elektromagnetyczne-a-zdrowie-czlowieka/?fbclid=IwAR1bOukmbcJdAAk9sGlTtfpydk49bE5Mtl8CNuJ2ncepIBTXS4xLlfzke8o>.
13. B. Rączkowski, ODDK, Gdańsk 2016; „Efekty biologiczne indukowane oddziaływaniem pola elektromagnetycznego” J. Kaszuba-Zwoińska, J. Gremba, B. Gałdzińska-Calik, K. Wójcik-Piotrowicz, P.J. Thor, Przegląd Lekarski, nr 2015/72/11.
14. PN-T-06580-1:2002 – Ochrona pracy w polach i promieniowaniu elektromagnetycznym o częstotliwości od 0 Hz do 300 GHz – Część 1: Terminologia.
15. PN-T-06580-3:2002 – Ochrona pracy w polach i promieniowaniu elektromagnetycznym o częstotliwości od 0 Hz do 300 GHz – Część 3: Metody pomiaru i oceny pola na stanowisku pracy.

EMISJA POLA ELEKTROMAGNETYCZNEGO PRZEZ HULAJNOGI ELEKTRYCZNE

Streszczenie

HulajnoGI elektryczne są zdrojmi promieniowania elektromagnetycznego. Pole elektromagnetyczne, w zale˝noŝci od wielkoŝci natę˝enia oraz od częŝotliwoŝci, mo˝e powodować ró˝ne dolegliwoŝci u osó˝b mających częŝty kontakt z urządzeniami elektronicznymi. Ze względu na rosnącą liczbę u˝ytkownikó˝w hulajno˝G elektrycznych wydaje się konieczne zbadanie emisji pola elektromagnetycznego przez to urządzenie. Spora liczba osó˝b przechowuje oraz łąduje swoje hulajnoGI elektryczne w domu, wię˝c ma bezpoŝredni kontakt z polem elektromagnetycznym przez nie wytwarzanym. W niniejszym artykule przedstawione zostały wyniki pomiaró˝w indukcji magnetycznej, natę˝enia pola elektrycznego, natę˝enia pola magnetycznego oraz gęŝtoŝć mocy emitowane przez hulajnoGę elektryczną. Pomiar zostały przeprowadzone w trakcie, gdy hulajnoGA była wczozona oraz podczas łdowania przy łdowarce, gnie˝dzie łdowania, baterii oraz silnika elektrycznym. Pomiar przeprowadzono z u˝yciem dwó˝ch miernikó˝w pola elektromagnetycznego, tj. TM-191 oraz TM-196. Wyniki badań pola elektromagnetycznego wytwarzanego przez hulajnoGę elektryczną oraz łdowarkę nie przekraczały wartoŝci okreŝlonych jako dopuszczalne. Wykazuje to, ˝e u˝ytkowanie hulajnoGI elektrycznej oraz przebywanie w jej bezpoŝrednim otoczeniu oraz podczas łdowania jest w pełni bezpieczne.

Słowa kluczowe: hulajnoGI elektryczne, ekologia, elektromobilnoŝć, pole elektromagnetyczne.

ELECTROMAGNETIC FIELD EMISSION BY ELECTRIC SCOOTERS

Abstract

Electric scooters are sources of electromagnetic radiation. The electromagnetic field, depending on the intensity and frequency, can cause various ailments in people who frequently come into contact with electronic devices. Due to the growing number of electric scooter users, it seems necessary to test the electromagnetic field emissions of this device. A large number of people store and charge their electric scooters at home, so they come into direct

contact with the electromagnetic field generated by them. This article presents the results of measurements of the magnetic induction, electric field strength, magnetic field strength and power density emitted by an electric scooter. Measurements were carried out while the scooter was turned on and while charging at the charger, charging socket, battery and electric motor. Measurements were carried out with the use of two electromagnetic field meters TM-191 and TM-196. The results of the tests of the electromagnetic field generated by the electric scooter and charger did not exceed the values specified as permissible. This shows that the use of the electric scooter and being in its immediate vicinity and while charging is completely safe.

Keywords: electric scooters, ecology, electromobility, electromagnetic field.

Radosław CIOKAN ¹

TECHNOLOGIA NAPAWANIA RUR INCONEL

1. Wstęp

Wzrost zapotrzebowania na energię elektryczną, budowa nowych bloków węglowych, nowoczesnych spalarni śmieci powodują konieczność zmian i modernizacji światowego przemysłu, a zwłaszcza energetyki konwencjonalnej (energia elektryczna i energia cieplna są uzyskiwane przez spalanie paliw kopalnych). W związku ze zmianami, przedsiębiorstwa energetyczne zmuszone są do budowy nowoczesnych jednostek energetycznych.

W nowoczesnych kotłach bloków energetycznych bardzo ważnymi elementami budowy są ekrany ścian szczelnych (płaskownik – rura – płaskownik), które są poddane ciężkim warunkom pracy, tj. erozji, korozji, wysokiej temperaturze oraz wysokiemu ciśnieniu.

Coraz częściej przy modernizacjach starych jednostek oraz przy budowie nowych stosuje się rozwiązania, które wydłużą eksploatację bloków energetycznych. Powłoki nanoszone są na powierzchnię rur przez metalizację, napawanie rur materiałem zawierającym nikiel (Ni) i chrom (Cr).

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań własnych dotyczących opracowania technologii napawania Inconelem 625 (Ni61Cr22Mo9Fe5, nadstopu niklu) stali 16Mo3 (1.5415) [1, 2].

Artykuł zawiera pięć rozdziałów. Pierwszy i drugi to wstęp oraz opis nadstopu Inconel 625, jego zastosowanie oraz aplikację na materiał rodzimy. W rozdziale trzecim przedstawiono materiały do badań i kwalifikowanie technologii napawania, w czwartym omówiono badania wykonane podczas kwalifikowania technologii napawania, całość zakończono wnioskami.

¹ radoslaw.ciokan@polsl.pl, Katedra Spawalnictwa, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://strona.polsl.pl/>.

2. Inconel 625

Inconel został wynaleziony w latach 60. ubiegłego wieku przez firmę INCO ALLOYS. Inconel 625 jest nadstopem niklu, który charakteryzuje się wysoką twardością i wysoką wytrzymałością, dzięki zastosowaniu niobu, który łączy się z molibdenem, aby usztywnić strukturę nadstopu. Stop Inconel ma wyjątkową wytrzymałość na zmęczenie w warunkach korozyjnych. Nikiel, który jest głównym pierwiastkiem wchodzącym w skład nadstopu Inconel 625, charakteryzuje się dobrą spawalnością. Można nim łączyć większość znanych materiałów stosowanych do wytwarzania elementów ciśnieniowych kotłów. Ponadto nadstop jest odporny na korozję szczelinową, wżerową oraz charakteryzuje się bardzo dobrą odpornością na wodę morską. Ma zdolność do pracy przy wysokich naprężeniach i w szerokim zakresie temperatur zarówno w wodzie, jak i poza nią [3].

2.1. Zastosowanie Inconelu

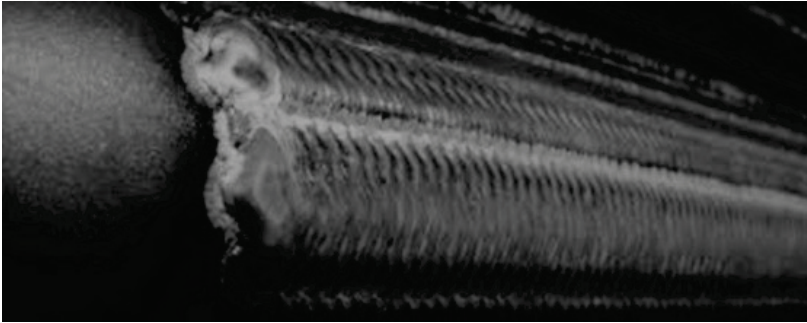
Inconel jest stosowany w następujących dziedzinach [4]:

- konstrukcje typu Offshore i przemysł morski,
- przemysł jądrowy,
- przetwórstwo chemiczne,
- energetyka konwencjonalna (elementy ciśnieniowe kotłów),
- przemysł lotniczy (układy wydechowe silników odrzutowych).

2.2. Aplikacja materiału

Aplikacja Inconel 625 odbywa się przez napawanie, czyli nanoszenie warstwy zewnętrznej materiału z jednoczesnym przetopieniem podłoża materiału rodzimego. Podstawowe technologie spawalnicze używane do nanoszenia powłoki (napoiny) [5] to:

- napawanie elektrodą otuloną (111),
- napawanie elektrodą nietopliwą w osłonie gazów obojętnych (141),
- napawanie elektrodą topliwą w osłonie gazów obojętnych (131),
- napawanie hybrydowe laser i łuk elektryczny MAG (525+131).



Rys. 1. Powłoka Inconel 625 [5]

Fig. 1. Inconel 625 coating [5]

2.3. Napawanie elektrodą topliwą, w osłonie gazów obojętnych łukiem pulsującym

Do charakterystycznych cech metody 131 puls można zaliczyć [6]:

- bezzwarciovyy transport kropli materiału dodatkowego (dru) do jeziorka spawalniczego,
- wykorzystanie prądu pulsacyjnego pozwala na uzyskanie napoiny wyróżniającej się drobnokrystaliczną strukturą i wytrzymałością na powstawanie pęknięć gorących,
- mniejsze zużycie energii elektrycznej podczas napawania,
- większą kontrolę nad procesem napawania,
- brak rozprysków,
- energia cieplna jest wprowadzana do napoiny impulsowo, a pomiędzy kolejnymi pulsami następuje wychłodzenie (mniejsza ilość wprowadzonego ciepła w stosunku do innych metod napawania).

3. Materiały do badań, kwalifikowanie technologii napawania

Do badań kwalifikowania technologii napawania wykorzystano rurę $\varnothing 57 \times 6,3$ gatunek 16Mo3 (1.5415) o długości około 300 mm, co wynika z normy PN EN ISO 15614-7 (specyfikacja i kwalifikowanie technologii napawania metali część 7: napawanie) [7]. Przed procesem napawania rury zostały odtłuszczone oraz powierzchnia została obrobiona mechanicznie przez szlifowanie. Napawanie antykorozyjne zostało przeprowadzone zgodnie ze wstępną instrukcją napawania (pWPS nr 1INC22). Jako materiał dodatkowy użyto drutu Ni6625 wg normy PN EN ISO 18274 [8], oznaczenie wytwórcy

Daiko 625. Skład chemiczny materiału dodatkowego przedstawiono w tabeli 1 [9]. Jako gaz osłonowy użyto gaz z grupy I3, wg PN-EN ISO 14175 (30% He+70% Ar) [10]. Do procesu napawania zostało użyte urządzenie EWM Titan XQ350. Metoda napawania MIG (131 puls), biegunowość prądu napawania DC (+) puls. Pozycja napawania PG (z góry na dół). Bardzo ważnym aspektem technologicznym było utrzymanie temperatury międzyścigowej na poziomie 150°C, materiał traci swoje właściwości powyżej tej temperatury.

Tabela 1

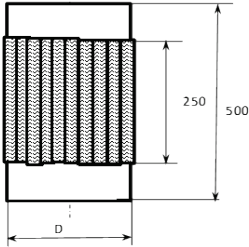
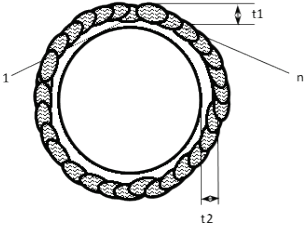
Skład chemiczny materiału dodatkowego Daiko 625 Ø1,2 [9]

Skład wg atestu	Pierwiastek	Al	C	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo
	[% mas]	0,14	0,008	0,030	22,2	0,01	0,3	0,02	8,66
	Pierwiastek	Nb+Ta	Ni	P	S	Si	Ti	N	-
	[% mas]	3,71	64,5	0,003	0,001	0,060	0,190	0,008	-

Tabela 2

Skład chemiczny materiału podstawowego [11, 12]

	Zawartość pierwiastków [% mas]											
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	N	Ti,Al, Nb,B, V,Sn, As	Fe
Skład wg PN EN 10273 [12]	0,12-0,20	0,4-0,9	max 0,35	max 0,025	max 0,010	max 0,3	0,25-0,35	max 0,3	max 0,3	max 0,012	-	Reszta
Skład wytopowy, wg atestu	0,15	0,62	0,20	0,01	0,006	0,04	0,28	0,06	0,13	0,00	0,0423	Reszta

PRELIMINARY WELDING PROCEDURE SPECIFICATION WSTĘPNA INSTRUKCJA TECHNOLOGICZNA SPAWANIA				pWPS nr 1INC22				
WPQR nr: -----		Rodzaj złącza/Joint type Napawanie		Nazwisko spawacza/Welder -		Rev. 0		
Met. spawania / Welding process: 131		Oznaczenie materiału / Designation of material: Inconel 625 + 16Mo3		Grupa/Group: 43+1.2		Gr. / Thickness: t1 = 3 mm t2 = 6,3 mm		
Poz. spawania / Welding position(s): PG		Stan powierzchni / The surface condition: Oczyszcz. Szlifow / Purified, ground		Średnica rury / diameter pipe: D = 57,0 mm				
Szkiec złącza / Joint design: 				Kolejność spawania / Welding sequences: 				
Nr warstwy Run No	Metoda spaw. Weld process	Ø [mm] drutu lub elektr. Filler metal	Natężenie Current [A]	Napięcie Voltage [V]	Rodzaj prądu biegunowość Typ of current, polarity	Szybkość podawania drutu Wire feed speed [m/min]	Szybkość spawania Welding speed [mm/s]	Wprowadzone ciepło Heat input Q [kJ/mm]
1-n	131 puls	1,2	120-140	21,0-24,5	DC (+) Puls	4,6-5,0	---	---
Rodzaj materiału dodatkowego / Additional material type: klasa drutu wg EN-ISO 18274: Ni6625 ozn. wytwórcy: Daiko SF 625 (Daiko SRL)							Suszenie / Drying: -	
Topnik / Flux : -----								
Gaz/Gas 30%He+70%Ar ; I3 PN-EN ISO 14175				Uwagi / Remarks:				
- Osłonowy / Shielding			18-22	l / min	1) Spawnie urządzeniem EWM Titan XQ350 - Program Cladding puls			
- Formujący / Backing			----	l / min	2) Kolejne ściegi napoiny układac z zakładką 0,5 szerokości poprzedniego ściegu			
El. Wolframowa / Tungsten electrode				-----				
Grań spoiny / Root welding								
Tem. Podgrzewania / Preheat temp.				min 5°C				
Tem. międzysięgowa / Intrepass. temp.				max 150°C				
Obróbka cieplna / heat treatment				-----				
Parametry/Parameters: -----								
Wykonał / Prepared by:				Instytucja zatwierdzająca / Approved by:				
Data, pieczęć, podpis / Date, stamp, signature				Data, pieczęć, podpis / Date, stamp, signature				

Rys. 2. Wstępna instrukcja napawania (pWPS)

Fig. 2. Preliminary Welding Procedure Specification (pWPS)

4. Badania wykonane podczas kwalifikowania technologii napawania

Podczas kwalifikowanie technologii napawania wg normy PN EN 15614-7 [7] zostały wykonane następujące badania nieniszczące oraz niszczące:

- Badania wizualne,
- Badania penetracyjne,
- Badania twardości
- Badania składu chemicznego,
- Badania zawartości ferrytu delta.

Podczas wykonanych badań wizualnych nie stwierdzono występowania wad powierzchniowych. Napoina spełnia kryterium odbiorcze wg normy PN EN ISO 5817:2014 [13]. Po przeprowadzeniu badań nie stwierdzono pęknięć powierzchniowych. Złącza spełniają wymagania PN EN 23277:2015 „2x” [14]

Rysunek 3 przedstawia widok makrostruktury wykonanej napoiny.

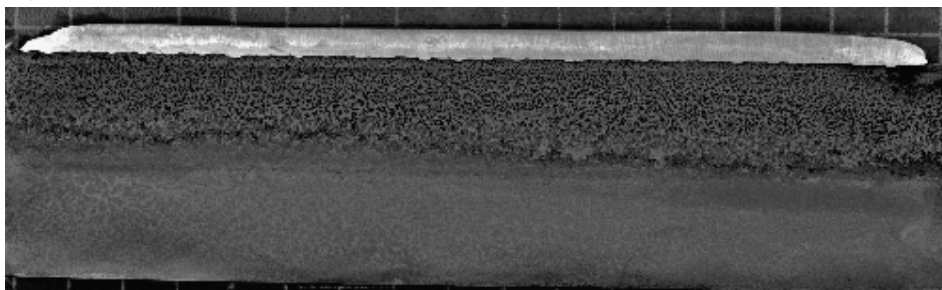
Badania twardości również potwierdziły, że napoina ma twardość na poziomie 265 HV10, spełniając wymagania normy PN EN ISO 15614-7:2020 [7]. Na rysunku 4 przedstawiono rozkład twardości z podziałem obszarów: materiał podstawowy (stal 16Mo3), strefa wpływu ciepła, napoina, strefa wpływu ciepła, materiał podstawowy.

Badanie składu chemicznego wykonano za pomocą spektrometru TEST TXC25. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3. Badanie potwierdziło, że skład chemiczny napoiny jest odpowiedni.

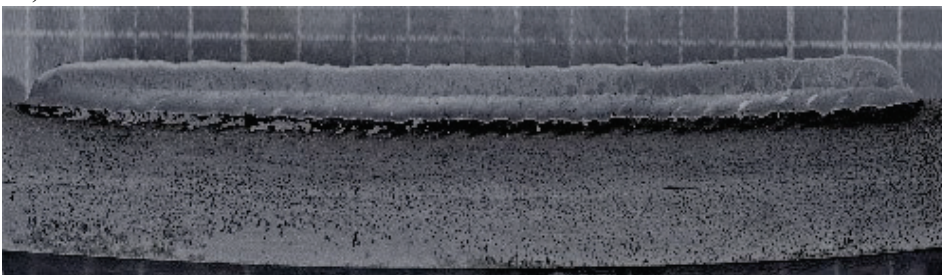
Próbę zginania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 5173:2010 [15] do uzyskania kąta 180°. Schemat przeprowadzenia poprzecznej próby zginania przedstawiono na rysunku 5 [16]. Podczas zginania na próbkach nie wykryto pęknięć. Na rysunku 6 przedstawiono widok próbki po wykonanej próbie zginania poprzecznego. Badanie ferrytomierzem potwierdziło, iż liczba ferrytowa wynosi 1,1[FN] i spełnia wymagania normy PN EN ISO 15614-7:2020 [7].

Na podstawie przeprowadzonych badań nieniszczących i niszczących stwierdzono, że złącza spełniają wymagania normy PN EN ISO 15614-7:2020. Badania wykazały poprawność wykorzystanej technologii napawania [7].

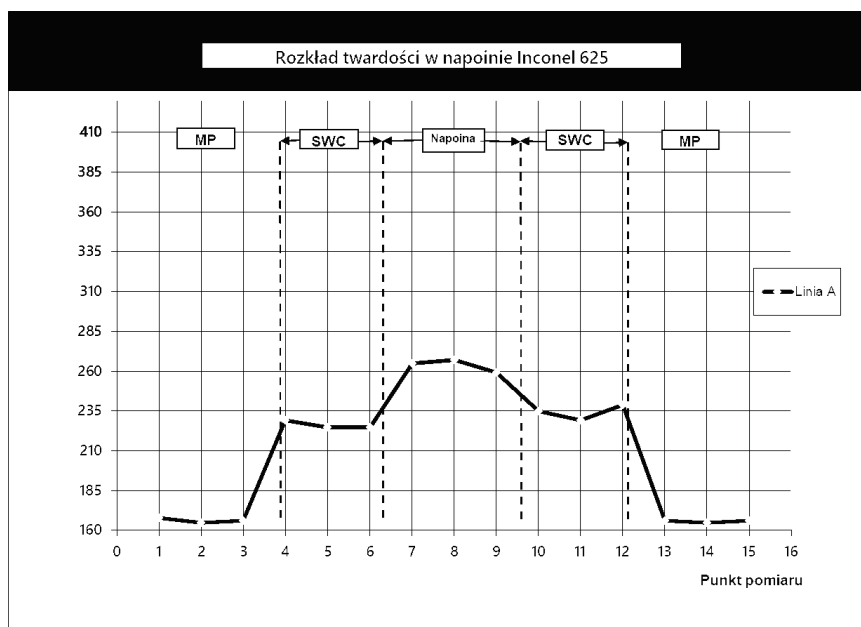
3a)



3b)



Rys. 3a) i 3b). Widok makrostruktury napoiny (powiększenie 30x)
Fig. 3a) i 3b). Macrostructure of clad (30x magnification)



Rys. 4. Rozkład twardości badanej próbki z podziałem na obszary; materiał podstawowy, SWC, napoina, SWC, materiał podstawowy

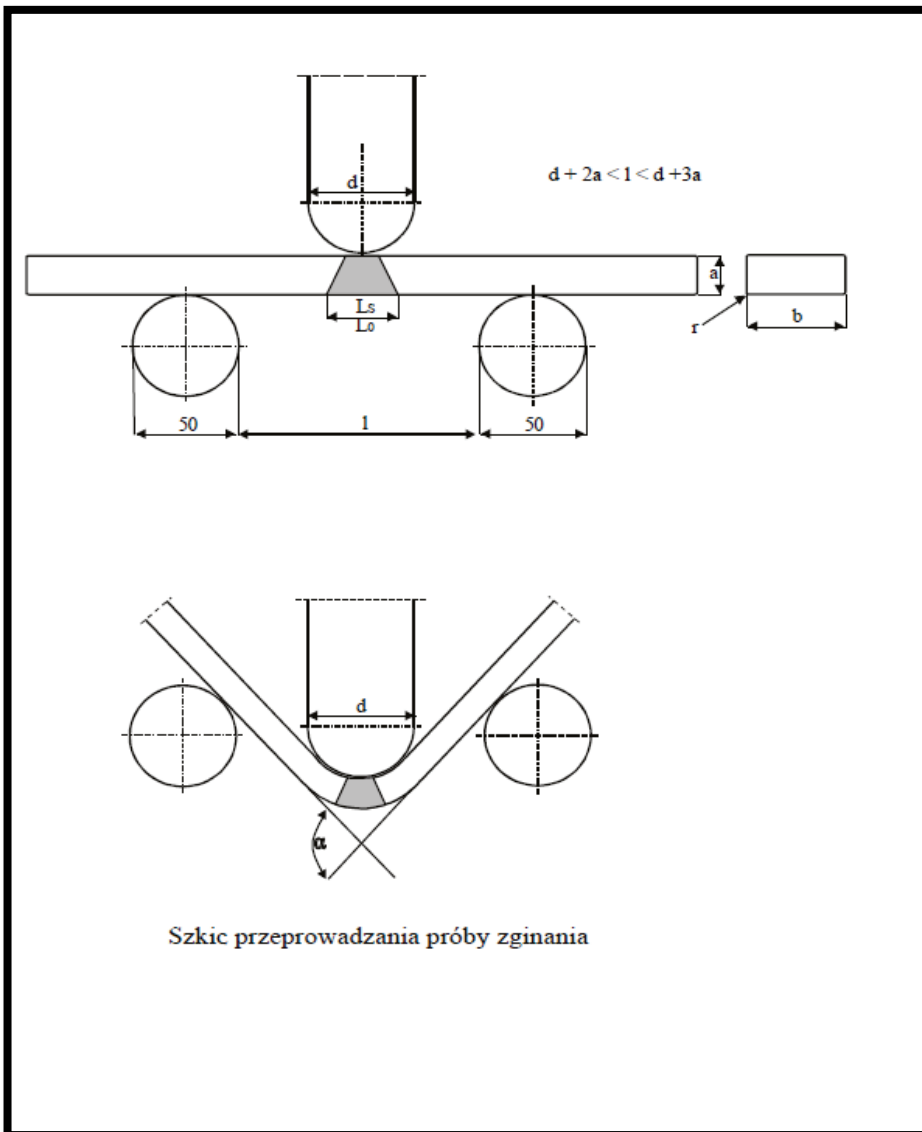
Fig. 4. Distribution of the hardness of the tested sample with division into areas; base material, HAZ, padding weld, HAZ, base material

Tabela 3

Wyniki badań składu chemicznego napoiny [% mas]

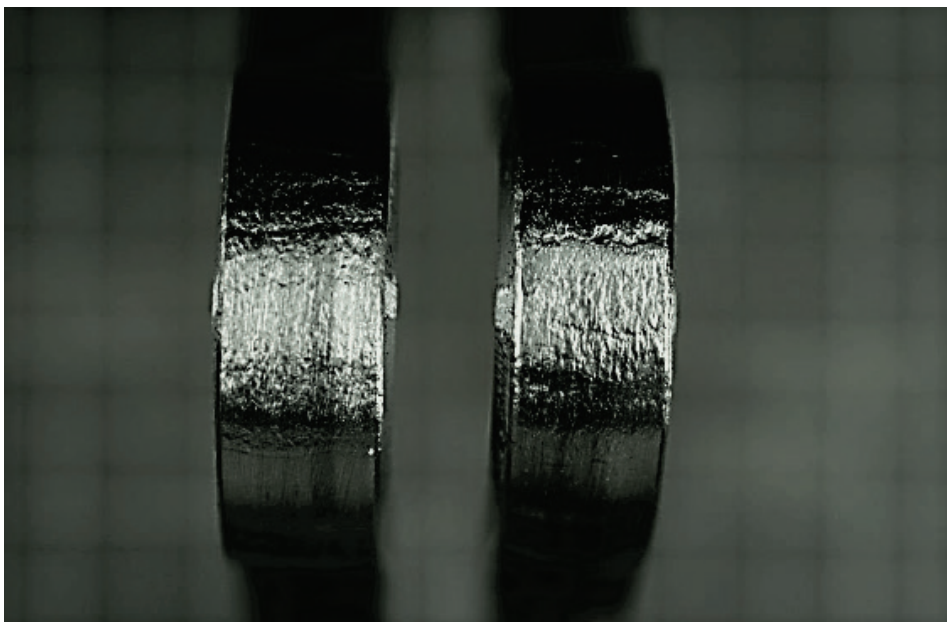
Al	C	C o	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Nb+T a	Ni	P	S	Si	Ti	W
0, 2	0,00 6	0, 2	21, 1	0,1 4	3, 1	0,1 1	8,2 5	3,72	62, 6	0,0 1	0,00 8	0,1 1	0,2 1	0,14 4

Źródło: [Analiza składu chemicznego PMI]



Rys. 5. Schemat przeprowadzenia poprzecznej próby zginania [16]

Fig. 5. Scheme of the transverse bend test [16]



Rys. 6. Próba zginania poprzecznego widok próbki od strony napoiny
Fig. 6. Transverse bend test - view of the sample from the clad side

5. Wnioski

Przeprowadzone badania nieniszczące nie wykazały niezgodności spawalniczych. Badania makroskopowe wykazały, że złącze jest wykonane poprawnie. Badanie zginania poprzecznego wykazało, że napoina ma odpowiednie właściwości plastyczne. Badania twardości potwierdziły (również), że napoina ma twardość na poziomie 265 HV10, spełniając wymagania normy PN EN ISO 15614-7. Badanie składu chemicznego potwierdziło, że skład chemiczny napoiny jest odpowiedni. Badanie ferrytomierzem potwierdziło, że liczba ferrytowa wynosi 1,1 [FN] i spełnia wymagania normy PN EN ISO 15614-7. Na podstawie przeprowadzonych badań zarówno nieniszczących, jak i niszczących stwierdzono, że złącza spełniają wymagania normy PN EN ISO 15614-7. Badania wykazały poprawność wykorzystanej technologii spawania.

Bibliografia

1. Lee S., Themelis N.J., Castaldi M.J.: High temperature corrosion in waste to energy boilers. *Journal of Thermal Spray Technology*, 16 (2007), 1-7.
2. Adamiec J.: High temperature corrosion of power boiler components clad with nickel.
3. <https://www.rit-inox.com/materials/nickel-alloy-625-inconel-625-uns-n06625-manufacturer-supplier-exporter/#application> [dostęp dnia 20.04.2022].
4. Eiselstein H.L., Tillack D.J.: "The Invention and Definition of Alloy 625". *Superalloys 718, 625 and Various Derivatives*, 1991.
5. <http://www.ceweld.de/en/content/welding-wire-inconel-625-600-825-etc> [dostęp dnia 21.04.2022].
6. Szubert M., Fryc H.: Spawanie stopów aluminium serii 6000 metodami MIG Puls i SynchronPuls podczas produkcji pojazdów szynowych. *Biuletyn Instytutu Spawalnictwa*, nr 5, 2010, s. 192-198.
7. Polski Komitet Normalizacyjny, Norma PN EN ISO 15614-7:2020, Specyfikacja i kwalifikowanie technologii spawania metali – Badanie technologii spawania. Część 7: Napawanie.
8. Polski Komitet Normalizacyjny, Norma EN-ISO 18274, Materiały dodatkowe do spawania – Druty i taśmy elektrodowe, druty i pręty do spawania niklu i stopów niklu – Klasyfikacja.
9. Atest materiałowy nr 8868.
10. Polski Komitet Normalizacyjny, Norma PN EN ISO 14175, Materiały dodatkowe do spawania – Gazy i mieszaniny gazów do spawania i procesów pokrewnych.
11. Atest materiałowy nr 265/AH/2019.
12. Polski Komitet Normalizacyjny, Norma PN-EN 10273, Pręty walcowane na gorąco ze stali spawalnych o określonych własnościach w podwyższonych temperaturach na urządzenia ciśnieniowe.
13. Polski Komitet Normalizacyjny, Norma PN-EN ISO 5817:2014-05, Spawanie – Złącza spawane ze stali, niklu, tytanu i ich stopów (z wyjątkiem spawanych wiązką) – Poziomy jakości według niezgodności spawalniczych.
14. Polski Komitet Normalizacyjny, Norma PN-EN ISO 23277:2015-05, Badania nieniszczące spoin – Badania penetracyjne – Poziomy akceptacji.
15. Polski Komitet Normalizacyjny, Norma PN-EN ISO 5173:2010, Badania niszczące spoin w materiałach metalowych – Badanie na zginanie.
16. Ciokan R.: Kwalifikowanie technologii spawania rur kompozytowych. Projekt Inżynierski. Politechnika Śląska, Gliwice 2019.

TECHNOLOGIA NAPAWANIA RUR INCONEL

Streszczenie

W niniejszej pracy opisano kwalifikowanie technologii napawania metodą MIG (131 puls) wg normy PN-EN ISO 15614-7. W artykule opisano parametry procesu napawania oraz następnie opisano badania nieniszczące oraz niszczące, które były wykonane podczas procesu napawania.

Słowa kluczowe: napawanie, napoina, energetyka, ściany szczelne, technologia.

TECHNOLOGY FOR SURFACING INCONEL PIPES

Abstract

This paper describes the qualification of MIG (131 puls) surfacing technology according to the EN ISO15614-7 standard. The paper describes the parameters of the surfacing process and then describes the non-destructive and destructive tests that were performed during the surfacing process.

Keywords: surfacing, surfacing, energy, sheet piling, technology.

Magdalena GWÓZDŹ¹

PRZEGLĄD ZASTOSOWAŃ KWASU FITOWEGO

1. Wprowadzenie

Kwas fitowy (inaczej nazywany również heksakisfosforan inozytoli lub IP6) to związek pochodzący z biomasy, występujący m.in. w ziarnach zbóż, roślinach strączkowych, orzechach, nasionach oleistych oraz bulwach, będący główną formą magazynowanego w roślinach fosforu [1]. Jego zawartość w różnych produktach spożywczych przedstawiono w tabeli 1. Nie określono zalecanego dziennego spożycia kwasu fitowego, jednak dieta typowego człowieka zawiera 250-800 mg IP6, a mieszkańcy krajów rozwijających się, których dieta składa się głównie ze zbóż i roślin strączkowych, mogą spożywać nawet 2000 mg kwasu fitowego dziennie [2].

Tabela 1
Zawartość kwasu fitowego w suchej masie produktów spożywczych

Produkt	Zawartość kwasu fitowego (%)	Produkt	Zawartość kwasu fitowego (%)
Brązowy ryż	0,99	Banan	0,017–0,036
Pszenica	0,39–1,35	Orzeszki arachidowe	1,86–2,31
Otręby pszenne	5,38	Fasola	0,75–1,58
Mąka pełnoziarnista	2,22	Soja	1,01–1,47
Mango	0,14	Migdały	2,11
Marchewka	0,09	Orzechy nerkowca	1,23

Źródło: opracowanie na podstawie [3][4]

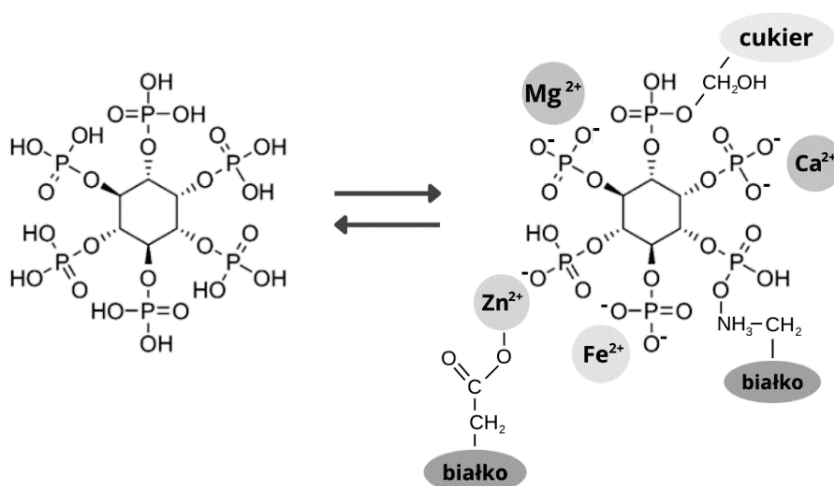
¹ magdalena.gwozdz@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska.

Kwas fitowy jest naturalnym przeciwutleniaczem, co oznacza, że pomaga usuwać wolne rodniki z komórek organizmu, które pozostawione bez kontroli mogą przyczynić się do rozwoju niektórych chorób, w tym nowotworów. Stąd w ostatnim czasie powstało wiele artykułów przeglądowych [3, 5, 6, 7, 8] opisujących możliwości zastosowania kwasu fitowego w medycynie. Aby jednak podkreślić wszechstronne możliwości wykorzystania kwasu fitowego, niniejszy artykuł stanowi podsumowanie łączące wybrane, najnowsze badania z różnych dziedzin naukowych, w tym chemii materiałów czy elektrochemii.

1.1. Budowa i właściwości kwasu fitowego

Kwas fitowy o wzorze sumarycznym $C_6H_{18}O_{24}P_6$ i masie molowej 660,08 g/mol w swojej strukturze ma sześć grup fosforanowych, które zapewniają unikalną strukturę (rysunek 1). Wpływa ona na właściwości i zastosowania kwasu fitowego, m.in. kwasowy charakter oraz możliwość tworzenia kompleksów z wielowartościowymi jonami metali, takimi jak wapń, cynk czy żelazo [3]. Kwas fitowy rozkłada się na kwas ortofosforowy i inozytol, a jego kompleksy z metalami pozostają nierozpuszczalne w wodzie, stabilne i odporne na degradację pod wpływem temperatury (do 120°C) [9].

W kwaśnym pH kwas fitowy ma w pełni sprotonowane grupy fosforanowe, natomiast przy pH obojętnym i obecności jonów metali następuje ich deprotonacja i utworzenie kompleksów [10]. Najwięcej uwagi poświęca się interakcji kwasu fitowego z kationami, jednak ma on również zdolność do interakcji z enzymami, cukrami i białkami [11]. Strukturę kwasu fitowego i kompleksów, które może tworzyć przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Struktura i kompleksy kwasu fitowego [opracowanie własne na podstawie [11]]
 Fig. 1. The structure and complexes of phytic acid [own elaboration based on [11]]

2. Otrzymywanie i oczyszczanie kwasu fitowego

Rozkład kwasu fitowego stanowi źródło fosforu i minerałów dostarczanych roślinom podczas kiełkowania, a końcowe produkty jego hydrolizy wykorzystywane są również do tworzenia ściany komórkowej [12]. W miarę dojrzewania rośliny zawartość heksakisfosforanu inozytolu zmienia się, osiągając maksimum w dojrzałych ziarnach [13]. Około 1–2% masy ziaren zbóż stanowi kwas fitowy lub jego sole (choć może on sięgać nawet 3–6%), na co wpływa: genetyka, wahania środowiskowe, klimat, warunki nawadniania, rodzaj gleby i stosowanie nawozów [14]. Stwierdzono, że rośliny otrzymujące większą niż to konieczne dawkę fosforu, magazynują ją w postaci kwasu fitowego [4].

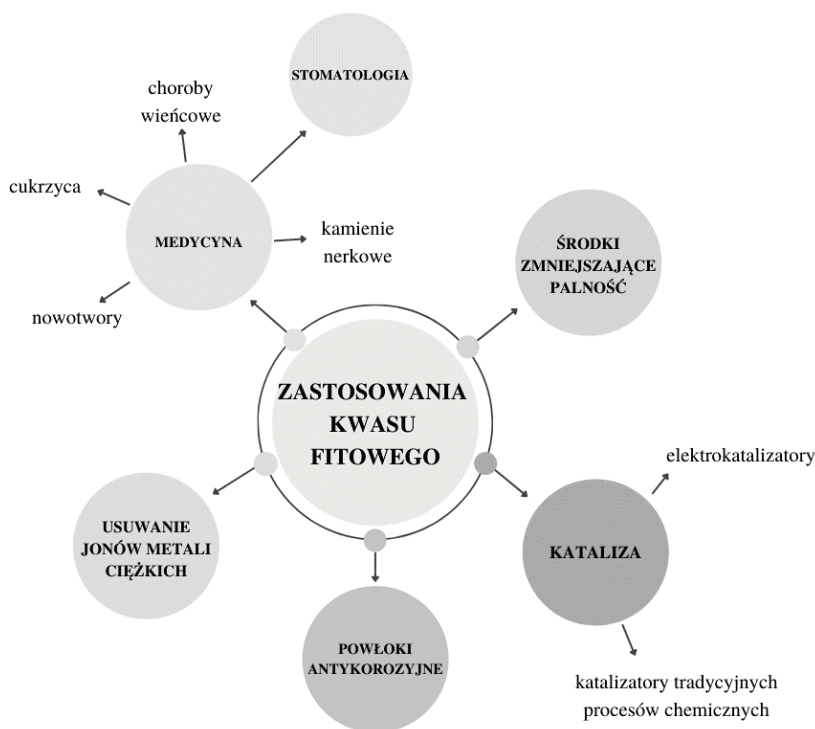
Najpopularniejszą i najszerzej stosowaną metodą pozyskiwania kwasu fitowego jest wyekstrahowanie go z odpowiednich części roślin. Potrzebne są jednak dalsze badania, aby zwiększyć skalę tego procesu i umożliwić jego wdrożenie przemysłowe [11].

Rozpuszczalność kwasu fitowego ściśle zależy od pH, osiągając najwyższe wartości przy $\text{pH} < 2$ [3], dlatego do jego ekstrakcji stosuje się roztwory kwasu, np. kwas solny w stężeniach od 0,5 do 2,4 mol/l [15]. Metody oczyszczania kwasu fitowego oparte są głównie na usuwaniu wyekstrahowanych wraz z kwasem białek i innych związków chemicznych, które można oddzielić przy użyciu m.in. nieporowatej żywicy anionowymiennej [16] czy odwirowania. Canan i inni opracowali metodę ekstrakcji i oczyszczania kwasu fitowego z otrębów ryżowych [17]. Wykazano, że najlepsze wyniki osiągnięto przy użyciu 1 mol/l kwasu chlorowodorowego na 0,1 g/ml otrębów ryżowych podczas mieszania przez 1 godzinę w 25°C. Następnie pH otrzymanego ekstraktu doprowadzono do 4,5, a osad oddzielono przez odwirowanie i zawieszono w mieszaninie kwasu solnego, formaldehydu i ziemi okrzemkowej. Po dekantacji, filtracji i stabilizacji pH utworzył się osad, który wysuszono w piecu. Otrzymany kwas fitynowy osiągnął maksymalną czystość 42,3%. Z kolei zastosowanie do ekstrakcji 0,9 mol/l kwasu siarkowego przy pH 6 i czasie ekstrakcji 30 min skutkowało wydajnością ekstrakcji kwasu fitowego 82,73% [18]. Kwas fitowy można również wyekstrahować m.in. z orzeszków ziemnych [19], orzechów włoskich [20], soi [21], otrębów pszennych [22] czy fasoli [23].

3. Zastosowania kwasu fitowego

Dzięki możliwości pozyskiwania kwasu fitowego z naturalnych źródeł stanowi on atrakcyjną, nietoksyczną i zrównoważoną alternatywę dla wielu związków, powszechnie wykorzystywanych m.in. w celu oczyszczania odpadów zanieczyszczonych metalami ciężkimi, w syntezie powłok antykorozyjnych,

w katalizie, a w ostatnim czasie badano jego potencjał jako składnika nadającego właściwości ognioodporne (rysunek 2).



Rys. 2. Zastosowania kwasu fitowego [opracowanie własne na podstawie [3]]
Fig. 2. Applications of phytic acid [own elaboration based on [3]]

3.1. Potencjał w zapobieganiu chorobom

Zdolność do tworzenia kompleksów z metalami, białkami i enzymami stanowi kluczową zaletę kwasu fitowego wykorzystywaną w poszukiwaniu potencjalnych zastosowań w stomatologii i w badaniach nad zwalczaniem takich chorób jak cukrzyca, choroby wieńcowe, nowotwory czy kamienie nerkowe. Ze względu na podsumowane już w literaturze znaczenie kwasu fitowego [3] w medycynie, poniżej opisano jedynie kilka najnowszych wyników.

3.1.1. Zastosowania w stomatologii

W ostatnim czasie kwas fitowy stanowi obiekt intensywnych badań ze względu na możliwe zastosowanie m.in w produktach do higieny i pielęgnacji jamy ustnej [24, 25], w środkach oczyszczających kanaliki zębowe, w endodoncji [26, 27] czy implantologii [28, 29]. Większość badań związanych z potencjalnymi zastosowaniami kwasu fitowego w medycynie pozostaje wciąż

w początkowej fazie rozwoju, jednak w ostatnich latach powstały nowe i innowacyjne badania, które mogą znacznie wpłynąć na efektywne wykorzystanie kwasu fitowego w tej dziedzinie. Jednakże badania kliniczne prowadzone nad właściwościami przeciwutleniającymi kwasu fitowego umożliwiły zastosowanie go (w produkowanych na szeroką skalę) m.in. kremach, olejkach i peelingach opóźniających starzenie się skóry i zmniejszających jej przebarwienia [30].

Grases i inni wykazali, że płyn do płukania jamy ustnej zawierający kwas fitowy opóźnia tworzenie kamienia nazębnego [24]. Dodatkowo zastosowanie fitynianu sodu w środkach do higieny jamy ustnej umożliwiło również skuteczniejsze usuwanie przebarwień zębów oraz mniejszą ścieralność szkliwa w porównaniu z konwencjonalnymi produktami [25].

W ostatnich latach testowano również wykorzystanie kwasu fitowego jako alternatywy dla konwencjonalnych środków zwiększających porowatość powierzchni implantów dentystycznych zapewniających lepszą przyczepność i szybsze gojenie się ran [28]. Powierzchnie tytanowe można kowalencyjnie funkcjonalizować przez bezpośrednią reakcję grup fosforanowych kwasu fitowego z tlenkiem tytanu, co prowadzi do otrzymania bioaktywnych powierzchni implantów, m.in. zmniejszających przyczepność bakterii w jamie ustnej [29].

3.1.2. Zastosowania w medycynie

Skuteczna kontrola poziomu glukozy we krwi za pomocą kwasu fitowego może być alternatywą w leczeniu cukrzycy i zaburzeń gospodarki węglowodanowej [7]. Dzięki możliwości kwasu fitowego do tworzenia kompleksów z jonami wapnia oraz z niektórymi aminokwasami następuje hamowanie enzymów trawiennych, co skutkuje wolniejszym trawieniem skrobi, a tym samym obniżeniem poziomu glukozy. Badania przeprowadzone u chorych na cukrzycę myszy pokazały, że redukcja poziomu glukozy następowała nawet o około 15–19% po 30 minutach od podania kwasu fitowego [35].

Chung i Champagne również wykorzystali zdolność kwasu fitowego do tworzenia nierozpuszczalnych kompleksów z głównymi alergenami orzeszków ziemnych, prowadząc do otrzymania ekstraktu o zmniejszonej alergenicności [31]. Autorzy sugerują, że kwas fitowy może znaleźć zastosowanie w opracowywaniu hipoalergicznym produktów na bazie orzeszków ziemnych.

Za jedną z najgroźniejszych chorób cywilizacyjnych uznawane są nowotwory, stąd w ostatnich latach przeprowadzono badania z wykorzystaniem nośnika zbudowanego z chitozanu i tlenku żelaza w celu zwiększenia skuteczności dostarczania do organizmu leków przeciwnowotworowych i zmniejszenia ich skutków ubocznych. Kwas fitowy został wykorzystany do powlekania takich nanokompozytów, poprawiających ich stabilność termiczną oraz zwiększając selektywność działania w leczeniu nowotworu okrężnicy [32].

Kwas fitowy jest również określany jako środek przeciwożyzwczy, ponieważ ogranicza przyswajalność składników pokarmowych (np. żelaza, cynku, magnezu), powodując w organizmie niedobory ważnych mikro-

i makroelementów [33]. Jednak biorąc pod uwagę mnogość zastosowań kwasu fitowego, jego potencjalne korzyści przemysłowe i zdrowotne przeważają nad negatywnym wpływem na organizm, który może zostać ograniczony zbilansowaną dietą.

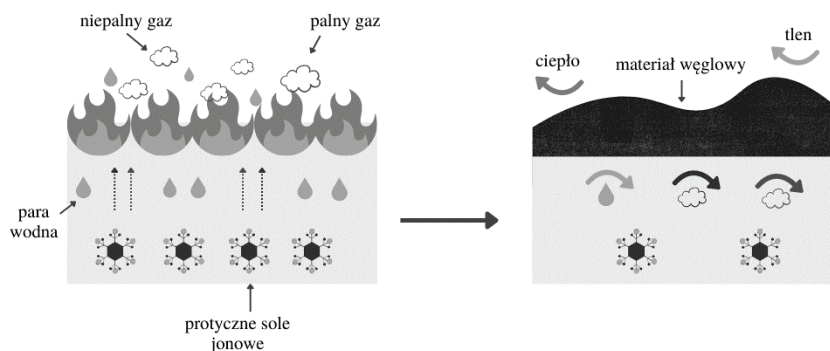
3.2. Środki zmniejszające palność

Oprócz wykorzystania w medycynie wciąż poszukuje się opłacalnych i przyjaznych środowisku przemysłowych zastosowań kwasu fitowego. Jednym z nich są środki zmniejszające palność, które definiuje się jako substancje chemiczne dodawane do materiałów (np. tekstyliów, włókien i tworzyw sztucznych) oraz powłok w celu zahamowania spalania lub opóźnienia rozprzestrzeniania się ognia po zapłonie [34].

Kesavarao Sykam i współpracownicy dokonali obszernego przeglądu i analiza literatury pod kątem wykorzystania kwasu fitowego i jego pochodnych jako przyjaznych środowisku środków zmniejszających palność dla tkanin bawełnianych i wełnianych [35], potwierdzając jego ogromny potencjał w tej dziedzinie.

Oprócz włókien naturalnych, modyfikacje zmniejszające palność stosuje się również w przypadku powszechnie wykorzystywanego polipropylenu [36, 37] czy kwasu polimlekowego [38]. Jednym z nowatorskich i przyjaznych środowisku rozwiązań jest zastosowanie protycznych soli jonowych otrzymanych w reakcji kwasu fitowego i odpowiednich amin lub aminokwasów.

Ogólny mechanizm działania środków zmniejszających palność na bazie protycznych soli jonowych kwasu fitowego (rysunek 3) obejmuje tworzenie się na spalanej powierzchni pęczniejącej, stabilnej termicznie i porowatej warstwy materiału węglowego, która pełni rolę skutecznej izolacji termicznej oraz działa jako bariera między tlenem a palnymi rodnikami generowanymi z podłoża. Dodatkowo stężenie gazów palnych może być rozcieńczane przez, powstające podczas spalania protycznych soli jonowych, niepalną parę wodną i dwutlenek węgla.



Rys. 3. Schemat mechanizmu działania środków zmniejszających palność na bazie protycznych soli jonowych kwasu fitowego [39]

Fig. 3. Scheme of the mechanism of action of flame retardants based on protic ionic salts of phytic acid [39]

W swojej pracy Shaung He i inni przygotowali w pełni naturalne protyczne sole jonowe otrzymane w reakcji kwasu fitowego i aminokwasów: histydyny (PAHis), argininy (PAArg) i lizyny (PALiz) [36]. Związki te wykorzystano do zmniejszenia palności polipropylenu. W tym celu przeprowadzono standardowy test UL-94 polegający na ocenie przebiegu spalania w pionie badanego materiału. Stwierdzono, że największą skutecznością w zmniejszaniu palności cechuje się PAArg. Płomień zgasł w ciągu 10 s (w porównaniu z PAHis, której płomień utrzymywał się przez ponad 40 s) i tylko niewielka część próbki uległa spalaniu. Osiągnięte wyniki są lepsze od większości tradycyjnych, bezhalogenowych środków zmniejszających palność, np. polifosforanu amonu modyfikowanego etylenodiaminą lub polifosforanu amonu. Dodatkowym atutem otrzymanych soli jonowych jest ich wysoka wydajność karbonizacji, wpływająca na grubość utworzonej warstwy izolacyjnej podczas spalania.

Efektywny środek ograniczający palności polipropylenu otrzymali również Gao i współpracownicy, wykorzystując protyczne sole jonowe na bazie kwasu fitowego i piperazyiny [37].

W ostatnim czasie pojawiła się również publikacja dotycząca syntezy protycznych soli jonowych kwasu fitowego i tauryny (PATa), jako skutecznego środka zmniejszającego palność kwasu polimlekowego [38]. Otrzymany kompozyt zbadano, wykorzystując test UL-94. Stwierdzono, że całkowita szybkość uwalniania ciepła zmniejszyła się o 10,0% w porównaniu z czystym kwasem polimlekowym przy zastosowaniu 5,0% wag. protycznej soli jonowej. Zastosowanie tauryny, która w swojej strukturze zawiera atomy siarki umożliwia generowanie podczas spalania niepalnego gazu, jakim jest dwutlenek siarki, co dodatkowo rozcieńcza stężenie tlenu. Ponadto dwutlenek siarki może wychwytywać rodniki wodorowe i wodorotlenkowe, zapobiegając spalaniu w reakcji łańcuchowej i zwiększając efektywność odporności na spalanie.

3.3. Usuwanie jonów metali ciężkich

Kolejnym ważnym przemysłowo zastosowaniem kwasu fitowego jest ograniczanie zanieczyszczenia środowiska jonami metali ciężkich, które mają skłonność do kumulacji w organizmach żywych oraz wykazują toksyczność w stosunkowo niskich stężeniach. Problem w znacznym stopniu dotyczy obecności jonów ołowiu, miedzi, kadmu, niklu i żelaza w wodzie i ściekach [40, 41, 42], których oczyszczanie wiąże się z dużym nakładem kosztów i kłopotliwymi odpadami.

W swoich badaniach Lemma i inni ocenili możliwości zastosowania kulistych mikrosfer polimerowych zawierających pochodne kwasu fitowego do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych przez adsorpcję [40]. Autorzy wykazali, że zdolności absorpcyjne kulek odniesione do 100 mg nośnika polimerowego wynoszą 30,1 mg dla Fe(III), 29,0 mg dla Ni(II) i 22,8 mg dla Cu(II). Ponadto

istnieje możliwość regeneracji materiału przez desorpcję i ponowne jego wykorzystanie w kolejnych cyklach, bez znacznego spadku zdolności adsorpcyjnych.

W podobnym badaniu autorzy opracowali nowy materiał składający się z polifenylglicyny funkcjonalizowanej kwasem fitowym z powodzeniem syntetyzowany przez polimeryzację rodnikową i zastosowaną do usuwania jonów metali ciężkich takich jak ołów, kadm i miedź z wody [43]. Opracowany materiał cechuje: wysoka wydajność adsorpcji metali ciężkich i możliwość ponownego wykorzystania w czterech kolejnych cyklach.

Wśród opracowanych technologii usuwania jonów metali ciężkich z wody, separacja membranowa jest uważana za jedną z najbardziej obiecujących i szeroko stosowanych. W niedawno opublikowanych badaniach [42] cienkowarstwowa membrana poliamidowa została zaimpregnowana kwasem fitowym z dodatkiem polietylenoiminy. Dzięki zastosowaniu PA uzyskana membrana wykazywała wysokie powinowactwo do kationów metali ciężkich. m.in. Cd^{2+} i Pb^{2+} , umożliwiając sprawne usuwanie tych jonów z roztworu wodnego. Ponadto możliwa jest całkowita regeneracja membrany przez reakcję z kwasem.

3.4. Powłoki antykorozyjne

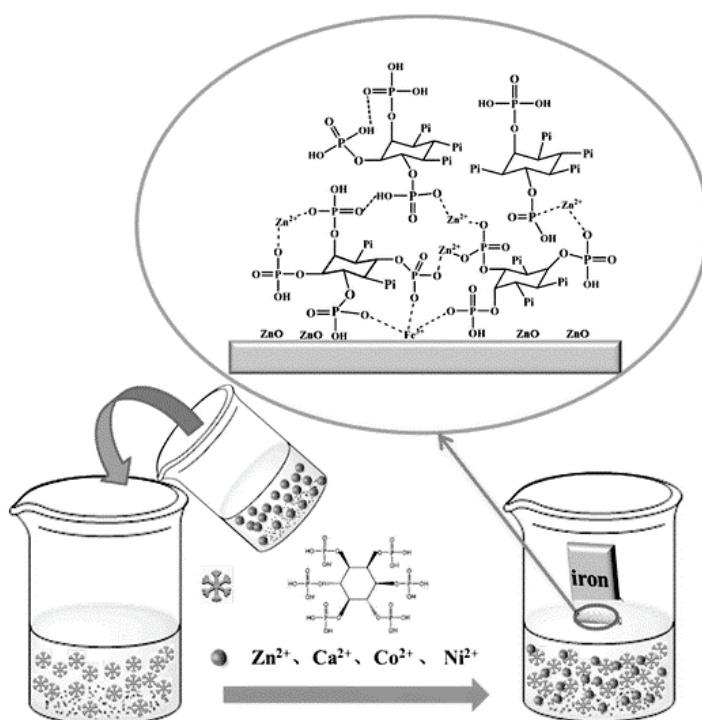
W przemyśle najczęściej stosowane powłoki antykorozyjne wytwarzane są w procesach chromowania i fosforanowania, których główną wadą jest znaczne zanieczyszczenie środowiska, zwłaszcza sześciowartościowym chromem, który jest niezwykle toksyczny i rakotwórczy. W literaturze opisano, że kwas fitowy był używany jako „zielony” inhibitor korozji do ochrony stopów żelaza [44-45] i magnezu [46].

Grupa Gao, Ma i inni przeprowadziła wiele badań elektrochemicznych dotyczących właściwości antykorozyjnych kwasu fitowego [44, 45, 47]. W jednej z publikacji [47] autorzy zbadali wpływ kwasu fitowego jako środka antykorozyjnego na powierzchnię żelaza w warunkach kwasowych i obojętnych. Stwierdzili, że w środowisku obojętnym kwas fitowy wiąże się z jonami żelaza (II), tworząc na powierzchni cienką warstwę ochronną. Z kolei w warunkach kwasowych PA adsorbuje się na powierzchni żelaza głównie w postaci niedysocjowanych cząsteczek.

W kolejnym badaniu autorzy opracowali warstwę antykorozyjną, wykorzystując kwas fitowy z dodatkiem bromianu sodu (jako domieszki) i krzemionki, która sprzyja tworzeniu się szorstkiej, nanoporowatej powierzchni zwiększającej przyczepność warstwy ochronnej do podłoża metalowego [45]. Powłokę przygotowano przez bezpośrednie zanurzenie oczyszczonej i wypolerowanej płytki żelaznej w roztworze na określony czas. Skuteczność ochrony otrzymanej warstwy wyniosła 95,7%.

Znacznie prostszym rozwiązaniem, niewymagającym stosowania krzemionki, okazał się dodatek soli metali (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+}) do roztworu

kwasu fitowego o pH 6, prowadzący do otrzymania powłoki PA-M. Niektóre cząsteczki PA najpierw zakotwiczą się na podłożu żelaznej płytki, tworząc cienką warstwę, a następnie dzięki współistniejącym w tym samym roztworze jonom metali mogą ulegać dalszym reakcji kompleksowania, prowadząc do narastania warstwa po warstwie powłoki antykorozyjnej. Jednocześnie tlenki lub wodorotlenki metali mogą być zawarte w powłoce PA-M, ze względu na obecność tlenu w roztworze. Schemat powstawania takiej powłoki został przedstawiony na rysunku 4.



Rys. 4. Schemat powstawania powłok PA-M ($M = \text{Zn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ i Ni^{2+}) na płytkach żelaznych [44]

Fig. 4. Scheme of the formation of PA - M coatings ($M = \text{Zn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ and Ni^{2+}) on iron plates [44]

W najnowszych badaniach Zhang i inni [48], zainspirowani wynikami otrzymanymi przez Gao i współpracowników, po raz pierwszy otrzymali *in situ* trwałą, jednolitą powłokę na powierzchni anody cynkowej stanowiącą kompleks kwasu fitowego i cynku, która może służyć jako warstwa ochronna hamująca reakcje korozyjne. Rozwiązanie to zwiększa żywotność i pojemność anody cynkowej wykorzystywanej w bateriach cynkowo-jonowych, których znaczący rozwój zaobserwowano w ostatnim czasie.

Na podstawie powyższych wyników, kwas fitowy jest uważany za „zieloną” alternatywę dla związków chromu dotychczas stosowanych w powłokach antykorozyjnych.

3.5. Kataliza

W trakcie procesu karbonizacji kwas fitowy umożliwia generowanie porowatej powierzchni oraz równoczesne domieszkowanie fosforem materiałów węglowych [49], dlatego w ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszy się wykorzystywanie go do wytwarzania tanich, przyjaznych środowisku i funkcjonalnych materiałów węglowych. Materiały otrzymane w procesie karbonizacji stanowią doskonałe nośniki do dalszej funkcjonalizacji/immobilizacji, elektrokatalizatory lub katalizatory tradycyjnych procesów organicznych, ze względu na rozwiniętą powierzchnię właściwą, wysoką stabilność mechaniczną i termiczną oraz obecność na powierzchni grup funkcyjnych. Dodatkowo kwas fitowy ma taką samą liczbę atomów węgla i fosforu w jednej cząsteczce, co w trakcie jego karbonizacji umożliwia równomierne domieszkowanie atomami fosforu [50].

3.5.1. Katalizatory tradycyjnych procesów chemicznych

Jednym z przykładów jest obiecujący i przyjazny środowisku katalizator wykorzystany w reakcji utleniania alkoholu furfurylowego do kwasu maleinowego przez karbonizację kwasu fitowego w 600°C [50]. Materiał wykazał wysoką aktywność katalityczną z wydajnością sięgającą 76,3%, gdzie jako rozpuszczalnik zastosowano wodę, w co najmniej sześciu cyklach reakcyjnych. Reakcję prowadzono przez 10 godzin w 60°C. Właściwości katalityczne skarbonizowanego kwasu fitowego przypisywano jego warstwowej strukturze i wysokiej kwasowości. Ogromne zalety otrzymanego katalizatora to niski koszt i naturalne źródło prekursora, prosta procedura syntezy i osiągnięta wysoka wydajność katalityczna w reakcji utleniania alkoholu furfurylowego.

Skarbonizowany kwas fitowy został wykorzystany również jako stały katalizator kwasowy w reakcji syntezy β -ketoenaminy i utlenianiu Baeyera-Villigera (BV) [51]. W reakcji syntezy β -ketoenamin osiągnięto 100% konwersji i 95% wydajności w zaledwie 3 minuty, stosując octanu etylu jako rozpuszczalnik i promieniowanie mikrofalowe. W warunkach bezrozpuszczalnikowych wydajność β -ketoenamin wynosiła 75%. W utlenianiu BV ketony cykliczne zostały przekształcone w ich odpowiednie estry cykliczne z wydajnością 84% w czasie reakcji 6 min, również z udziałem promieniowania mikrofalowego. Jako utleniacz zastosowano nadtlenek wodoru. W reakcji utleniania Baeyera-Villigera grupy funkcyjne kwasu fosforowego mogą zwiększać elektrofilowość grupy karbonylowej ketonów, wpływając na efektywność katalizatora.

Wykorzystując prostą reakcję karbonizacji, Zhao Chuamchuan i współpracownicy zastosowali zawieszinę kwasu fitowego i celulozy jako prekursora do syntezy materiału węglowego domieszkowanego fosforem o rozwiniętej powierzchni właściwej i porowatości. Otrzymany materiał wykazywał aktywność katalityczną i stabilność w reakcji sprzęgania oksydacyjnego benzyloamin umożliwiając otrzymanie 95% konwersji i >95% wydajności w reakcji prowadzonej przez 3 godziny w 100°C. Stwierdzono, że do doskonałej aktywności katalitycznej przyczynia się obecność grup fosforanowych [52].

3.5.2. *Elektrokatalizatory*

Zwiększając liczbę dostępnych miejsc aktywnych, porowatość czy rozwiniętą powierzchnię właściwą materiałów węglowych domieszkowanych heteroatomami, można znacząco wpłynąć na ich aktywność elektrochemiczną.

Xiao Fei i inni opracowali cienki materiał węglowy domieszkowany azotem i fosforem przez kowalencyjną modyfikację powierzchni nanorurek węglowych kwasem fitowym i aniliną w reakcji polimeryzacji [53]. Otrzymany materiał wykorzystano w reakcji wydzielania wodoru, której produkt intensywnie bada się jako przyjazne środowisku odnawialne paliwo. Ze względu na liczne centra aktywne, rozwiniętą powierzchnię właściwą i szybki transfer elektronów aktywność badanego materiału jest wyższa niż większość elektrokatalizatorów bezmetalowych i porównywalna z niektórymi, powszechnie stosowanymi katalizatorami, opartymi na metalach przejściowych, np. platynie.

W innej publikacji opisano pirolizę aerożeli polianilinowych uzyskanych z polimeryzacji aniliny i kwasu fitowego. Otrzymany materiał miał trójwymiarową, mezoporowatą strukturę, domieszkowaną azotem i fosforem. Materiały wykazywały efektywne działanie w reakcji redukcji i ewolucji tlenu, głównie dzięki wysoce porowatej strukturze i rozwiniętej powierzchni właściwej. Dodatkowo wykorzystanie domieszkowanych pianek węglowych w bateriach cynkowo-powietrznych wykazuje potencjał obwodu otwartego 1,48 V, pojemność właściwą 735 mAh/gZn, szczytową gęstość mocy 55 mW/cm² oraz stabilną pracę przez 240 h po doładowaniu mechanicznym [54].

Reakcję polimeryzacji wykorzystano również w syntezie materiału na bazie kwasu fitowego i: chitozanu [55, 55], żelatyny [56], melaminy [57], które badano w reakcji redukcji tlenu.

4. Podsumowanie i wnioski

Kwas fitowy to składnik pochodzenia roślinnego pozyskiwany z takich produktów jak zboża, orzechy, nasiona, ryż i rośliny strączkowe, o silnych zdolnościach kompleksujących, odpowiedzialnych za jego właściwości. Mimo negatywnego wpływu na biodostępność minerałów w organizmie ludzkim kwas

fitowy ma również ogromny potencjał aplikacyjny w medycynie oraz w dziedzinach przemysłowych, znajdując zastosowanie jako środek zmniejszający palność, katalizator, elektrokatalizator czy powłoka antykorozyjna. Dodatkowo w sprzedaży dostępnych jest wiele kosmetyków oraz płynów do higieny jamy ustnej zawierających kwas fitowy.

W związku z rosnącym zainteresowaniem zrównoważonym rozwojem i zieloną chemią spodziewany jest dalszy wzrost badań dotyczących zagospodarowania kwasu fitowego, a w przyszłości jego efektywne wykorzystanie na szeroką skalę.

Bibliografia

1. Wang R., Guo S.: Phytic Acid and Its Interactions: Contributions to Protein Functionality, Food Processing and Safety, 2021.
2. Frølich W., Sciences N. : Phytate – a natural component in plant food Wenche, *DTU National Food Institute*, 2011.
3. Paula A., Bloot M., Kalschne D.L., Soares J.A., Baraldi I.J., Canan C.: A Review of Phytic Acid Sources, Obtention and Applications, *Food Reviews International*, 2021.
4. Chemspider P., Chebi U.: PHYTIC ACID, *Food Reviews International*, 2001.
5. Nassar M., Nassar R., Maki H., Al-Yagoob A., Hachim M., Senok A., Williams D., Hiraishi N.: Phytic Acid: Properties and Potential Applications in Dentistry, *Frontiers in Materials*, 2021.
6. Buades Fuster J.M., Sanchís Cortés P., Perelló Bestard J., Grases Freixedas F.: Plant Phosphates, Phytate and Pathological Calcifications in Chronic Kidney Disease, *Nefrologia*, 2017.
7. Brehm M.A., Windhorst S.: New Options of Cancer Treatment Employing InsP 6, *Biochemical Pharmacology*, 2019.
8. Abdulwaliyu I., Arekemase S.O., Adudu J.A., Batari M.L., Egbule M.N., Okoduwa S.I.R.: Investigation of the Medicinal Significance of Phytic Acid as an Indispensable Anti-Nutrient in Diseases, *Clinical Nutrition Experimental*, 2019.
9. Zhang Y.Y., Stockmann R., Ng K., Ajlouni S.: Revisiting Phytate-Element Interactions: Implications for Iron , Zinc and Calcium Bioavailability, with Emphasis on Legumes, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020.
10. Oh B.C., Choi W.C., Park S., Kim Y.O., Oh T.K.: Biochemical Properties and Substrate Specificities of Alkaline and Histidine Acid Phytases, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2004.
11. Cheryan M. *Phytic Acid Interactions in Food Systems*, Vol. 13, 1980.
12. Tsao G.T.: Adsorption of Heavy Metal Ions by Immobilized Phytic Acid, *Applied Biochemistry and Biotechnology – Part A Enzyme Engineering and Biotechnology*, 1997.

13. Barrier-Guillot B., Casado P., Maupetit P., Jondreville C., Gatel F., LARBIER M.: Wheat Phosphorus Availability: 2 – In Vivo Study in Broilers and Pigs; Relationship with Endogenous Phytase Activity and Phytic Phosphorus Content in Wheat, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1996.
14. Wu P., Tian J.C., Walker C.E., Wang F.C.: Determination of Phytic Acid in Cereals – A Brief Review, *International Journal of Food Science and Technology*, 2009.
15. Blaabjerg K., Hansen-Møller J., Poulsen H.D.: High-Performance Ion Chromatography Method for Separation and Quantification of Inositol Phosphates in Diets and Digesta, *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2010.
16. Thiel A., Muffler K., Tippkötter N., Suck K., Sohling U., Hruschka S.M., Ulber R.: A Novel Integrated Downstream Processing Approach to Recover Sinapic Acid, Phytic Acid and Proteins from Rapeseed Meal, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2015.
17. Canan C., Cruz F.T.L., Delarozza F., Casagrande R., Sarmento C.P.M., Shimokomaki M., Ida E.I.: Studies on the Extraction and Purification of Phytic Acid from Rice Bran, *Journal of Food Composition and Analysis*, 2011.
18. Saad N., Esa N.M., Ithnin H., Shafie N.H.: Optimization of Optimum Condition for Phytic Acid Extraction from Rice Bran, *African Journal of Plant Science*, 2011.
19. Ren H., Li T., Wan H., Yue J.: Optimization of Extraction Condition for Phytic Acid from Peanut Meal by Response Surface Methodology, *Liaison Functions 2018 – Core Programming Area at the 2018 AIChE Spring Meeting and 14th Global Congress of Process Safety*, 2018.
20. Liu T., He L., Valiente M., López-Mesas M.: Fast Determination of Bioactive Phytic Acid and Pyrophosphate in Walnuts Using Microwave Accelerated Extraction, *Food Chemistry*, 2017.
21. Hartman G.H.: Removal of Phytate from Soy Protein, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1979.
22. Ebrahimian M., Motamedi H.: Utilization of Wheat Bran as a Source for Phytic Acid Production, *International Food Research Journal*, 2016.
23. Chang R., Schwimmer S., Burr H.K.: Phytate: Removal From Whole Dry Beans By Enzymatic Hydrolysis and Diffusion, *Journal of Food Science*, 1977.
24. Grases F., Perello J., Sanchis P., Isern B., Rm P., Santiago C. :Anticalculus Effect of a Triclosan Mouthwash Containing Phytate : A, 2009.
25. Milleman K.R., Creeth J.E., Burnett G.R., Milleman J.L.: RESEARCH ARTICLE A Randomized Clinical Trial to Evaluate the Stain Removal Efficacy of a Sodium Phytate Dentifrice Formulation, No. November, 2017.
26. Nassar M., Hiraishi N., Tamura Y.: Phytic Acid: An Alternative Root Canal Chelating Agent, *Journal of Endodontics*, 2015.
27. Afshan Z., Jat S.A., Khan J.A., Hasan A., Qazi R.: Erosive Potential of 1% Phytic Acid on Radicular Dentine at Different Time Intervals, *Eur Endod J*, 2020.

28. Córdoba A., Hierro-Oliva M., Pacha-Olivenza M.Á., Fernández-Calderón M.C., Perelló J., Isern B., González-Martín M.L., Monjo M., Ramis J.M.: Direct Covalent Grafting of Phytate to Titanium Surfaces through Ti-O-P Bonding Shows Bone Stimulating Surface Properties and Decreased Bacterial Adhesion, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016.
29. He W., Yin X., Xie L., Liu Z., Li J., Zou S., Chen J.: Enhancing Osseointegration of Titanium Implants through Large-Grit Sandblasting Combined with Micro-Arc Oxidation Surface Modification, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2019.
30. Houshmand E.B.: Effect of Glycolic Acid, Phytic Acid, Soothing Complex Containing Emulsion on Hyperpigmentation and Skin Luminosity: A Clinical Evaluation, *Journal of Cosmetic Dermatology*, 2021.
31. Hampagne E.L.T.C.: Effects of Phytic Acid on Peanut Allergens And, 2007.
32. Barahuie F., Dorniani D., Saifullah B., Zobir Hussein M., Pandurangan K., Arulselvan P., Esa Norhaizan M.: Sustained Release of Anticancer Agent Phytic Acid from Its Chitosan-Coated Magnetic Nanoparticles for Drug-Delivery System, *International Journal of Nanomedicine*, 2017.
33. Thavarajah D., Thavarajah P., See C., Vandenberg A.: Phytic Acid and Fe and Zn Concentration in Lentil (*Lens Culinaris* L .) Seeds Is Influenced by Temperature during Seed Filling Period, *Food Chemistry*, 2010.
34. Hamza R.A., Iorhemen O.T., Tay J.H.: Occurrence, Impacts and Removal of Emerging Substances of Concern from Wastewater, *Environmental Technology and Innovation*, 2016.
35. Sykam K., Försth M., Sas G., Restás Á., Das O.: Phytic Acid: A Bio-Based Flame Retardant for Cotton and Wool Fabrics, *Industrial Crops and Products*, 2021.
36. He S., Gao Y.Y., Zhao Z.Y., Huang S.C., Chen Z.X., Deng C., Wang Y.Z.: Fully Bio-Based Phytic Acid-Basic Amino Acid Salt for Flame-Retardant Polypropylene, *ACS Applied Polymer Materials*, 2021.
37. Gao Y.Y., Deng C., Du Y.Y., Huang S.C., Wang Y.Z.: A Novel Bio-Based Flame Retardant for Polypropylene from Phytic Acid, *Polymer Degradation and Stability*, 2019.
38. Wu F., Xu J., Qiu X., Lin S., Zhang M., Ma M., Shi Y., He H., Chen S., Wang X.: Super-Low-Addition Biobased Flame Retardant Dedicated to Polylactic Acid through Ionic Reaction between Phytic Acid and Taurine, *ACS Applied Polymer Materials*, 2021.
39. Wang D., Wang Y., Li T., Zhang S., Ma P., Shi D., Chen M., Dong W.: A Bio-Based Flame-Retardant Starch Based on Phytic Acid, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2020.
40. Iemma F., Cirillo G., Spizziri U.G., Puoci F., Parisi O.I., Picci N.: Removal of Metal Ions from Aqueous Solution by Chelating Polymeric Microspheres Bearing Phytic Acid Derivatives, *European Polymer Journal*, 2008.

41. Shukla S.R., Pai R.S., Shendarkar A.D.: Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on Modified Coir Fibres, *Separation and Purification Technology*, 2006.
42. Zhang H., Zhu S., Yang J., Ma A., Chen W.: Enhanced Removal Efficiency of Heavy Metal Ions by Assembling Phytic Acid on Polyamide Nanofiltration Membrane, *Journal of Membrane Science*, 2021.
43. Ben Ali M., Wang F., Boukherroub R., Xia M.: High Performance of Phytic Acid-Functionalized Spherical Poly-Phenylglycine Particles for Removal of Heavy Metal Ions, *Applied Surface Science*, 2020.
44. Yan R., Gao X., He W., Guo R., Wu R., Zhao Z., Ma H.: A Simple and Convenient Method to Fabricate New Types of Phytic Acid-Metal Conversion Coatings with Excellent Anti-Corrosion Performance on the Iron Substrate †, 2017.
45. Gao X., Lu K., Xu L., Xu H., Lu H., Gao F., Hou S., Ma H.: Excellent Anti-Corrosive Pretreatment Layer on Iron Substrate Based on Three-Dimensional Porous Phytic Acid/Silane Hybrid †, *Nanoscale*, 2015.
46. Ou J., Chen X.: Corrosion Resistance of Phytic Acid/Ce (III) Nanocomposite Coating with Superhydrophobicity on Magnesium, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019.
47. Gao X., Zhao C., Lu H., Gao F., Ma H.: Influence of Phytic Acid on the Corrosion Behavior of Iron under Acidic and Neutral Conditions, *Electrochimica Acta*, 2014.
48. Zhang Y., Peng C., Zeng Z., Zhang X., Zhang L., Ma Y., Wang Z.: Sustainable Phytic Acid-Zinc Anticorrosion Interface for Highly Reversible Zinc Metal Anodes, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2022.
49. Zhang H., Wang S., Zhang H., Clark J.H., Cao F.: Phosphorus for Highly Efficient and Selective Oxidation of Furfural into Maleic Acid †, 2021.
50. Zhang H., Wang S., Zhang H., Clark J.H., Cao F.: A Biomass-Derived Metal-Free Catalyst Doped with Phosphorus for Highly Efficient and Selective Oxidation of Furfural into Maleic Acid, *Green Chemistry*, 2021.
51. Dhar B.B., Maity S., Ram F.: Phosphorous-Doped Graphitic Material as a Solid Acid Catalyst for Microwave-Assisted Synthesis of β -Ketoenamines and Baeyer-Villiger Oxidation, *ACS Omega*, 2020.
52. Zhao C., Gao Y., Zhang Z., Ma D.: Functions of Phytic Acid in Fabricating Metal-Free Carbocatalyst for Oxidative Coupling of Benzylamines †, *Chinese Journal of Chemistry*, 2020.
53. Xiao F., Chen Z., Wu H., Wang Y., Cao E., Lu X., Wu Y., Ren Z.: Phytic Acid-Guided Ultra-Thin N,P Co-Doped Carbon Coated Carbon Nanotubes for Efficient All-PH Electrocatalytic Hydrogen Evolution, *Nanoscale*, 2019.
54. Zhang J., Zhao Z., Xia Z., Dai L.: A Metal-Free Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions, *Nature Nanotechnology*, 2015.

55. Sun Y., Li S., Paul B., Han L., Strasser P.: Highly Efficient Electrochemical Production of Hydrogen Peroxide over Nitrogen and Phosphorus Dual-Doped Carbon Nanosheet in Alkaline Medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021.
56. Mao X., Cao Z., Chen S., Jia J., Li X., Yin Y., Yang S.: Facile Synthesis of N, P-Doped Hierarchical Porous Carbon Framework Catalysts Based on Gelatin/Phytic Acid Supermolecules for Electrocatalytic Oxygen Reduction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019.
57. Zhang C., Hou L., Cheng C., Zhuang Z., Zheng F., Chen W.: Nitrogen and Phosphorus Co-Doped Hollow Carbon Spheres as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *ChemElectroChem*, 2018.

PRZEGLĄD ZASTOSOWAŃ KWASU FITOWEGO

Streszczenie

W ostatnim czasie dużym zainteresowaniem cieszy się wykorzystanie biomasy w syntezie funkcjonalnych materiałów, co wpisuje się w zasady zrównoważonego rozwoju oraz zielonej chemii. Kwas fitowy to składnik pochodzenia roślinnego występujący w zbożach, roślinach strączkowych czy orzechach, o silnych zdolnościach kompleksujących, które mimo negatywnego wpływu na biodostępność minerałów w organizmie ludzkim umożliwiają jego szerokie zastosowania. Powstało wiele publikacji podsumowujących badania nad wykorzystaniem kwasu fitowego w medycynie i stomatologii, jednak jego potencjał obejmuje również wiele zastosowań przemysłowych. Kwas fitowy stanowi tanią, nietoksyczną i zrównoważoną alternatywę dla wielu związków wykorzystywanych m.in. w celu oczyszczania odpadów zanieczyszczonych metalami ciężkimi, w syntezie powłok antykorozyjnych czy w materiałach zmniejszających palność. Oprócz tego stanowi źródło węgla i fosforu w syntezie domieszkowanych materiałów węglowych, badanych pod kątem zastosowań katalitycznych. W sprzedaży dostępnych jest wiele kosmetyków oraz płynów do higieny jamy ustnej zawierających kwas fitowy, co potwierdza możliwość jego zastosowań na większą skalę.

Niniejszy przegląd literatury stanowi zbiór najnowszych publikacji z wielu dziedzin naukowych, obrazując szeroki potencjał aplikacyjny kwasu fitowego.

Słowa kluczowe: kwas fitowy, zrównoważony rozwój, związki pochodzenia roślinnego, zastosowania, przegląd literatury.

REVIEW OF PHYTIC ACID APPLICATIONS

Abstract

Recently, the use of biomass in the synthesis of functional materials, which is in line with the principles of sustainable development and green chemistry, has gained a great popularity. Phytic acid is an ingredient of natural origin found in cereals, legumes and nuts, with strong complexing abilities, which, despite the negative impact on the bioavailability of minerals in the human body, enable its wide application. There have been many publications summarizing research on the use of phytic acid in medicine and dentistry, but its potential also covers many industrial applications. Phytic acid is a cheap, non-toxic and sustainable alternative to many compounds used, among others, to clean waste contaminated with heavy metals, in the synthesis of anti-corrosion coatings or in flame retardant materials. In addition, it is a source of carbon and phosphorus in the synthesis of doped carbon materials studied for catalytic applications. There are many cosmetics and oral hygiene lotions containing phytic acid available for sale, which confirms the possibility of its applications on a larger scale.

This literature review is a collection of the latest publications from many scientific fields, showing the wide application potential of phytic acid.

Keywords: phytic acid, sustainable development, compounds of plant origin, applications, literature review.

Jakub JAŁA¹

SUBSTRATES FOR SPIN-COATING MADE BY 3D PRINTING TECHNIQUES

1. Introduction

Spin coating is widely used and decades old method that allows for creation of thin foils and coatings with thickness ranging from micro to nanoscale. The method itself is fairly simple – a thin substrate (usually circular in shape) is put on device's shaft and held in place by vacuum. The liquid coating material is then poured onto substrate surface and distributed on it by centrifugal force resulting from spin-coater's rotation [1-5]. Most commonly used substrates are made out of silicon wafers, polished steel and glass, and sometimes also from other materials [1]. Achieved thickness depends on a few factors – coating material's viscosity, substrate wettability, rotation speed and time [2-7]. Materials with higher viscosity are more difficult to spread and require higher rotation speed and/or longer time of process, while less viscous materials are easier to spin-coat on lower parameters [3]. Typical spin coating process consists of four stages – dispensation of the liquid sample onto the substrate surface, acceleration (starting substrate rotation), flow dominated rotational stage (during which film is thinned mostly by centrifugal force) and evaporation dominated rotational stage (during which film is thinned mostly by evaporation) [4]. (Spin coating method produces uniform thin films most often used in advanced electronic devices, for example as polymer coating layers used in photolithographic processing of integrated circuits [2, 8]. Spin coating can also be used for creation of layered composite materials made out of several thin films [9, 10]. The only methods that allow for manufacturing of films as thin as with spin coating are vacuum coating techniques and Langmuir–Blodgett trough [1] however, these methods are significantly more expensive. While spin coating method is overall fairly inexpensive in comparison to techniques producing similar materials, used substrates, especially silicon wafers, are quite costly in higher quantities.

¹ Jakub.Jala@polsl.pl, Department of Materials Technologies, Faculty of Materials Engineering, Silesian University of Technology, <http://polsl.pl/rm3/>.

Fused deposition modelling (FDM) 3D printing technique is one of the most commonly used additive manufacturing methods in the world, mostly due to its simplicity and low cost in comparison to other 3D printing methods. FDM uses thermoplastic polymer in form of a continuous filament which is fed into the extruder and then melted and deposited layer by layer onto a surface. Typical FDM printing allows for print details in the range of 0.2-0.4 mm (intended smooth 3D print will have remains of lines of this size), which would be significantly less smooth and defect-less than polished glass or silicon wafer, however substrates printed using FDM method would also be incomparably cheaper to conventional materials used in the method. It is also worth mentioning that some thermoplastic materials used as filaments (such as ASA – acrylonitrile styrene acrylate and ABS – acrylonitrile butadiene styrene) can be etched and smoothed using chemical vapors (in case of mentioned copolymers with acetone). This could substantially increase quality of printed substrate surfaces.

2. Materials and methods

Spin coating substrates were printed using FDM 3D printing, with Prusa MK3S+ printer (Prusa, Czech Republic). Materials used for substrates were commercially available filaments: PLA – polylactic acid (Prusament, Prusa, Czech Republic), ASA – acrylonitrile styrene acrylate (Prusament, Prusa, Czech Republic), PVA – polyvinyl alcohol (Rosa 3D, Poland). Printed substrates were circular in shape, with 25 mm radius and 0.5 mm thickness. Used printing parameters (temperature, extrusion and others) were default (already pre-installed in software) values for each material. Spin coating was carried out using Polos 200 spin coater (SPS-Europe, Germany). Coating material used was RTV4234-T4 silicone (Dow Corning, USA), the amount used was 2 ml per sample. Spin coating programs consisted of 10 s of spin-up, 30 s of main cycle (1000, 3000, 5000, 7000 and 10000 RPM respectively), and 10 s of slowing down to stop.

Viscosity of silicone was measured for 5 minutes with AMETEK Brookfield DVE viscometer (AMETEK Brookfield, USA). Scanning Electron Microscopy examination was performed with Phenom ProX desktop Scanning Electron Microscope (Thermo Fisher Scientific Inc., USA), using BSE (Backscattered electrons) technique.

3. Results

3.1. Viscosity measurement

Viscosity of used silicone (with added catalyst) was examined due to it being a crucial parameter enabling for recreation of carried out research. Measurement was done for 5 minutes in temperature of 15°C and the result was $\eta = 65760$ cP, which equals to 65,76 Pa*s.

3.2. SEM examination

Samples of substrates with deposited silicone coating were cut through the middle, set up perpendicularly to detector and examined with scanning electron microscope using BSE technique to measure thickness of the films and investigate their morphology.

Each sample was photographed three times in three different places to investigate uniformity of created film. Thickness of film on each photograph was then measured using pre-installed microscope software. Average thickness of deposited silicone films are compared in Table 1.

Table 1

Average thickness of examined films

Thickness [μm]	1000 RPM	3000 RPM	5000 RPM	7000 RPM	10000 RPM
PLA	267,3	82,6	48,3	34,1	18,8
PVA	240	43,7	-	-	-
ASA	304,3	74	18,5	30,8	15,2

Source: [Own research]

Average thickness of PVA samples includes only 1000 and 3000 RPM samples due to holes and discontinuities in higher speed spun samples, which are effect of surface imperfections. Achieved film thickness was relatively uniform, standard deviation of measurements was at most around 5-6% of average thickness value. Figures 1-26 show BSE photographs of examined samples. Magnification and other parameters can be seen on the bottom of each image.

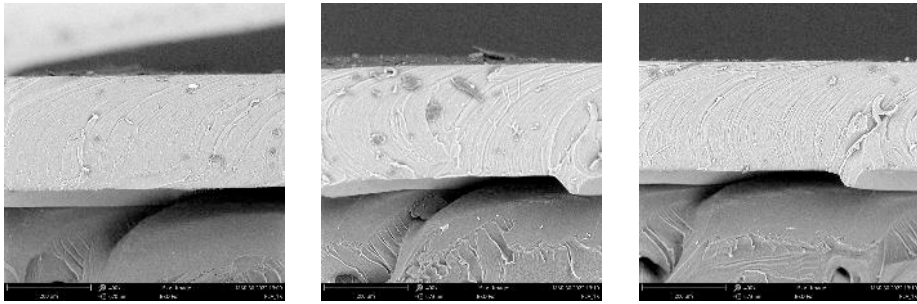


Fig. 1. PLA sample spun with 1000 RPM program – morphology comparison [own research]

Rys. 1. Próbkę PLA wirowana w programie 1000 obr./min – porównanie morfologii [badania własne]

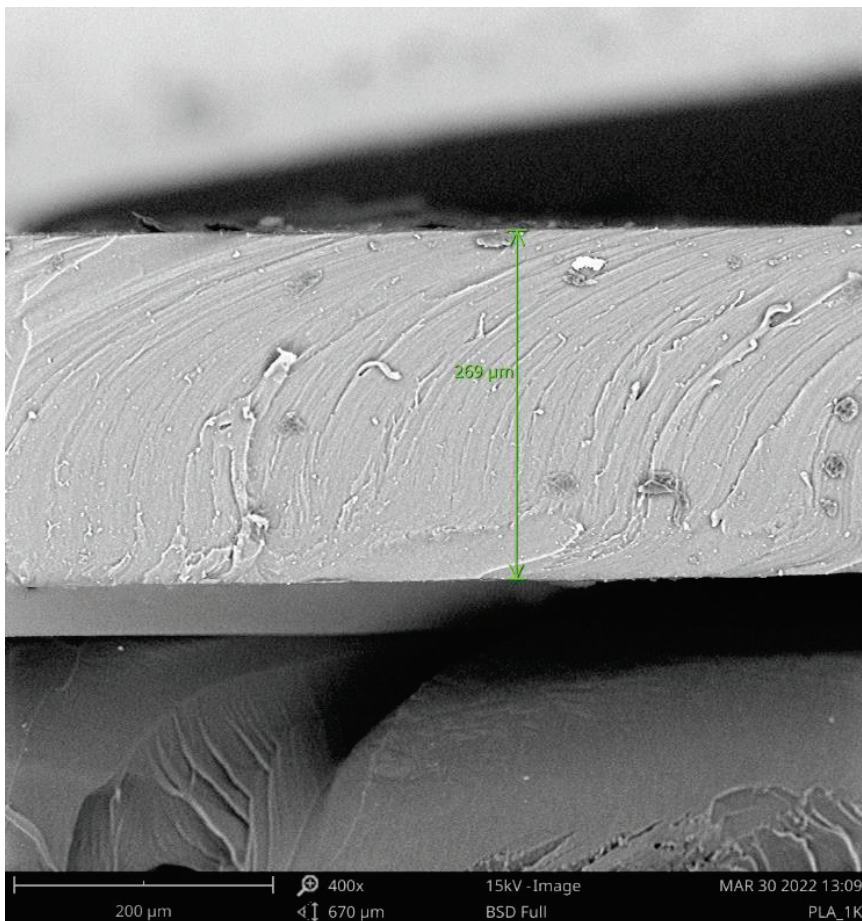


Fig. 2. PLA sample spun with 1000 RPM program – thickness measurement [own research]

Rys. 2. Próbkę PLA wirowana programem 1000 obr./min – pomiar grubości [badania własne]

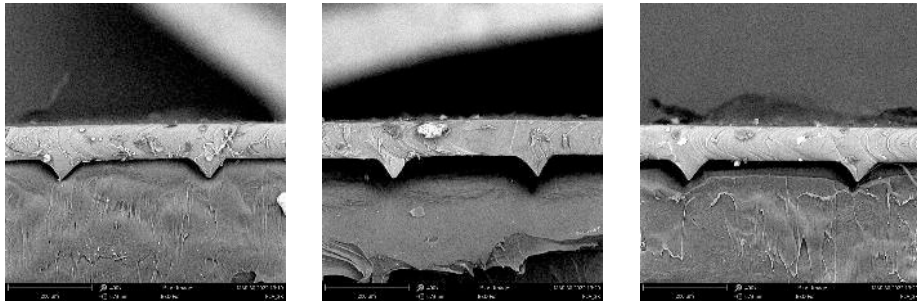


Fig. 3. PLA sample spun with 3000 RPM program – morphology comparison [own research]

Rys. 3. Próbkę PLA wirowana w programie 3000 obr./min – porównanie morfologii [badania własne]

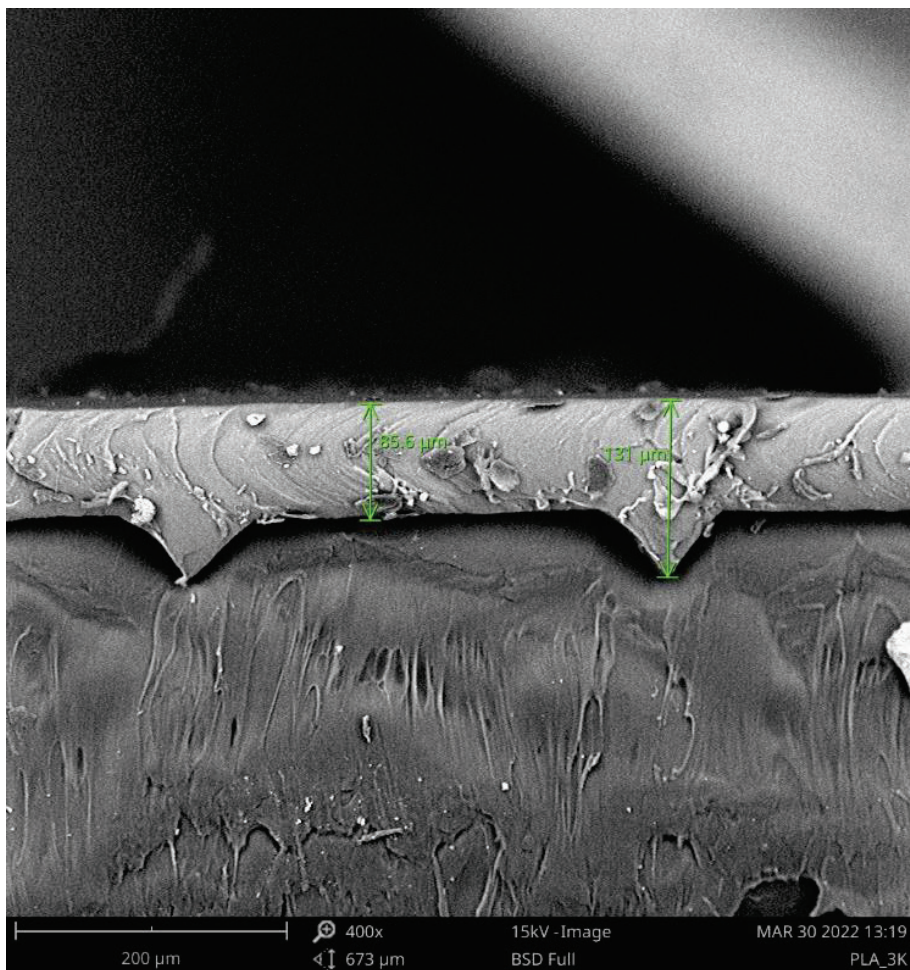


Fig. 4. PLA sample spun with 3000 RPM program – thickness measurement [own research]

Rys. 4. Próbkę PLA wirowana programem 3000 obr./min – pomiar grubości [badania własne]

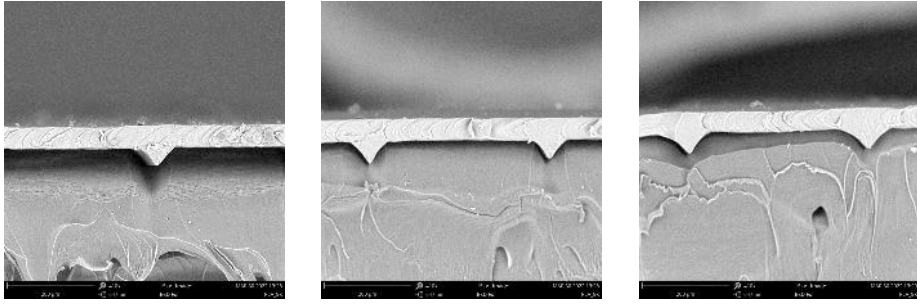


Fig. 5. PLA sample spun with 5000 RPM program – morphology comparison [own research]
Rys. 5. Próbkę PLA wirowaną w programie 5000 obr./min – porównanie morfologii [badania własne]

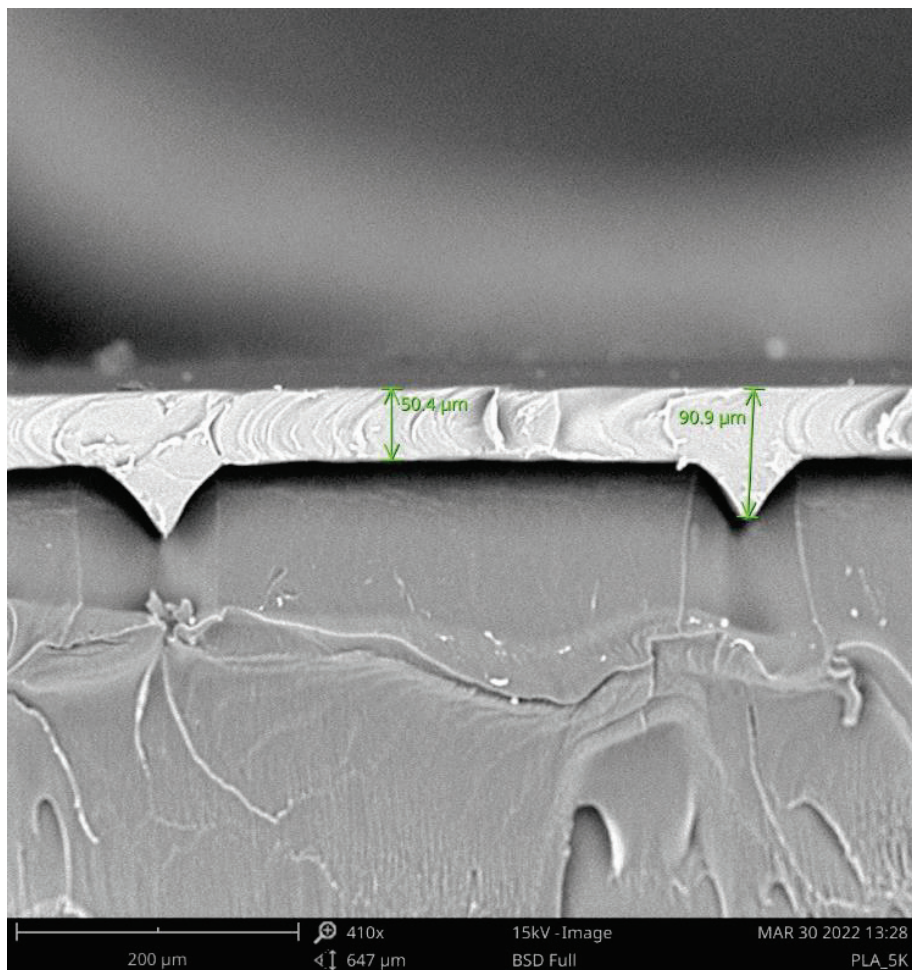


Fig. 6. PLA sample spun with 5000 RPM program – thickness measurement [own research]
Rys. 6. Próbkę PLA wirowaną programem 5000 obr./min – pomiar grubości [badania własne]

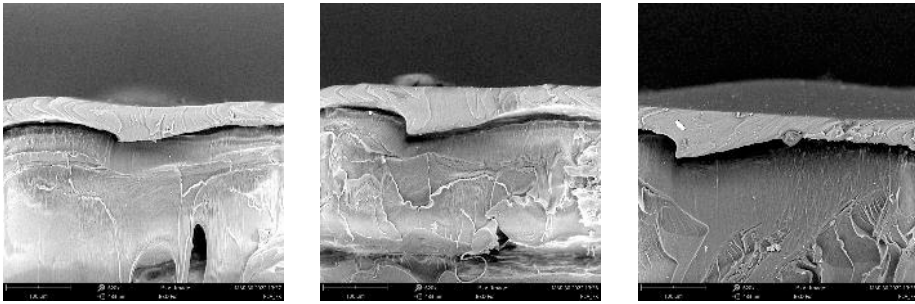


Fig. 7. PLA sample spun with 7000 RPM program – morphology comparison [own research]

Rys. 7. Próbkę PLA wirowana w programie 7000 RPM – porównanie morfologii [badania własne]

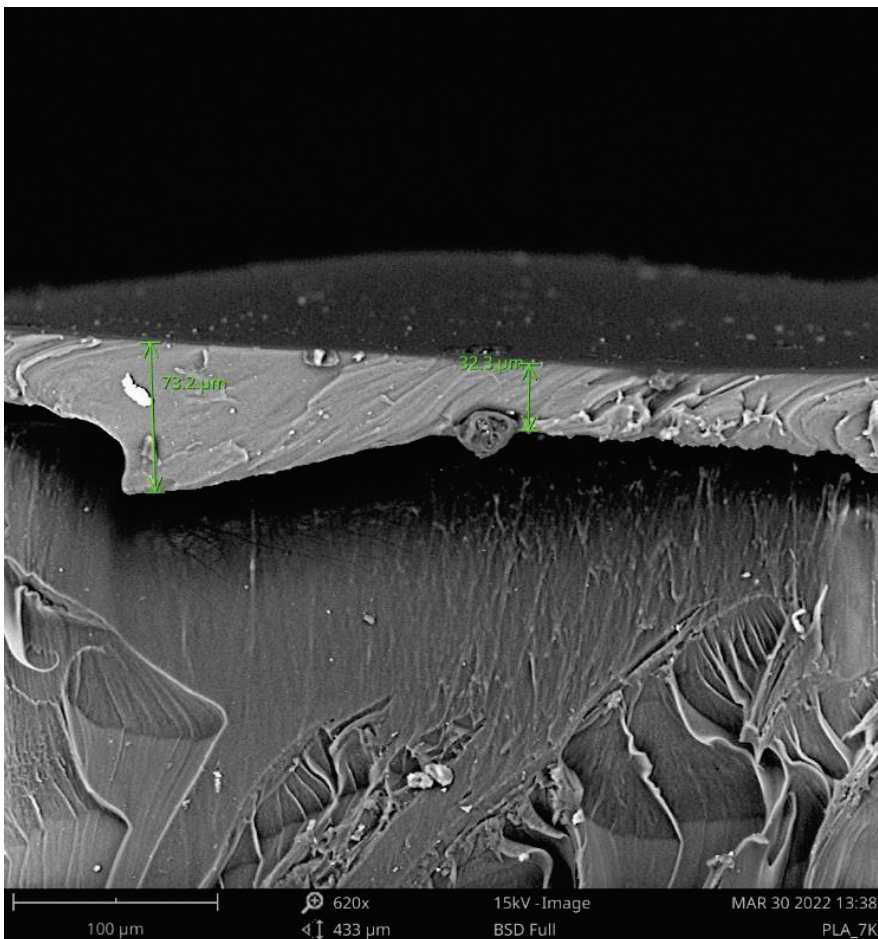


Fig. 8. PLA sample spun with 7000 RPM program – thickness measurement [own research]

Rys. 8. Próbkę PLA wirowana programem 7000 obr./min – pomiar grubości [badania własne]

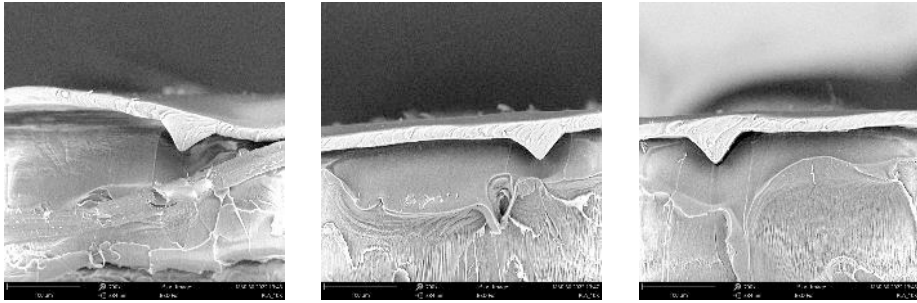


Fig. 9. PLA sample spun with 10000 RPM program – morphology comparison [own research]
Rys. 9. Próbkę PLA wirowana w programie 10000 RPM – porównanie morfologii [badania własne]

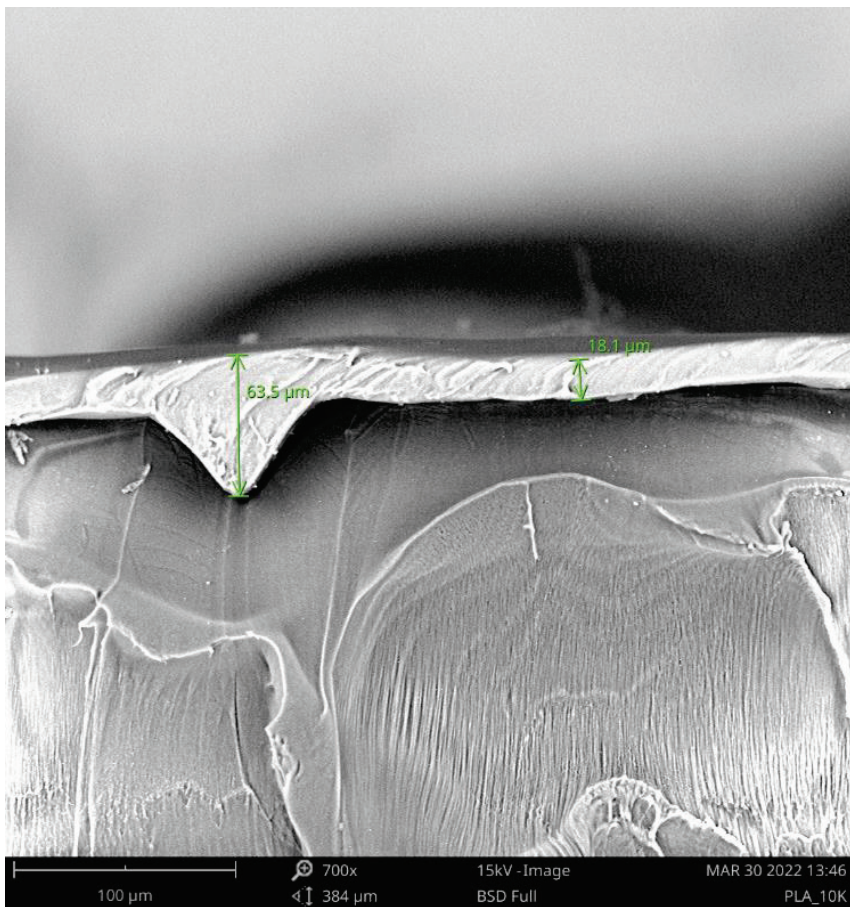


Fig. 10. PLA sample spun with 10000 RPM program – thickness measurement [own research]
Rys. 10. Próbkę PLA wirowana programem 10000 obr/min – pomiar grubości [badania własne]

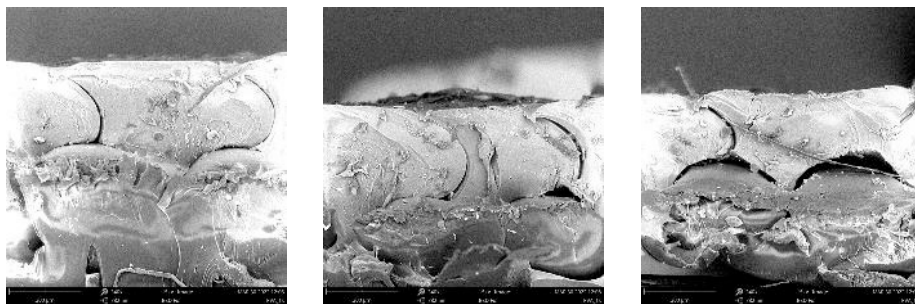


Fig. 11. PVA sample spun with 1000 RPM program – morphology comparison [own research]

Rys. 11. Próbkę PVA wirowana w programie 1000 obr./min – porównanie morfologii [badania własne]

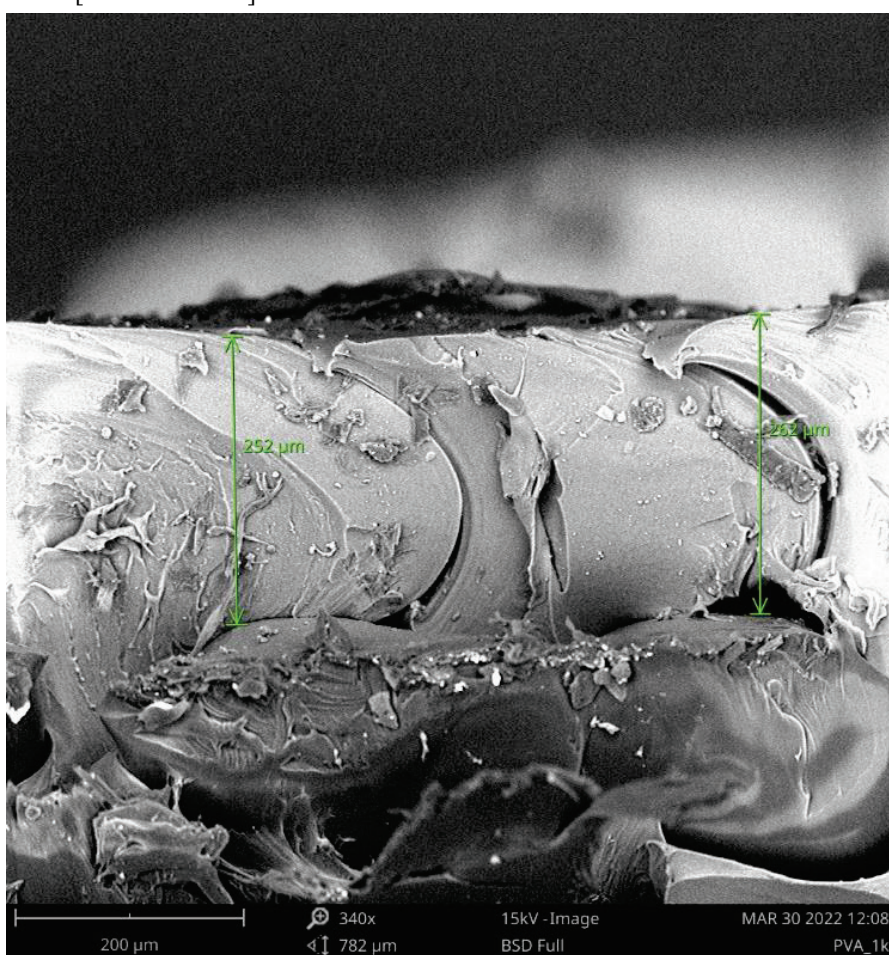


Fig. 12. PVA sample spun with 1000 RPM program – thickness measurement [own research]

Rys. 12. Próbkę PVA wirowana programem 1000 obr./min – pomiar grubości [badania własne]

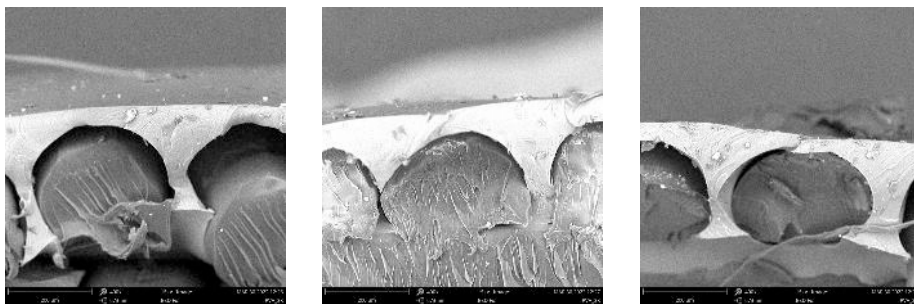


Fig. 13. PVA sample spun with 3000 RPM program – morphology comparison [own research]

Rys. 13. Próbkę PVA wirowana w programie 3000 RPM – porównanie morfologii [badania własne]

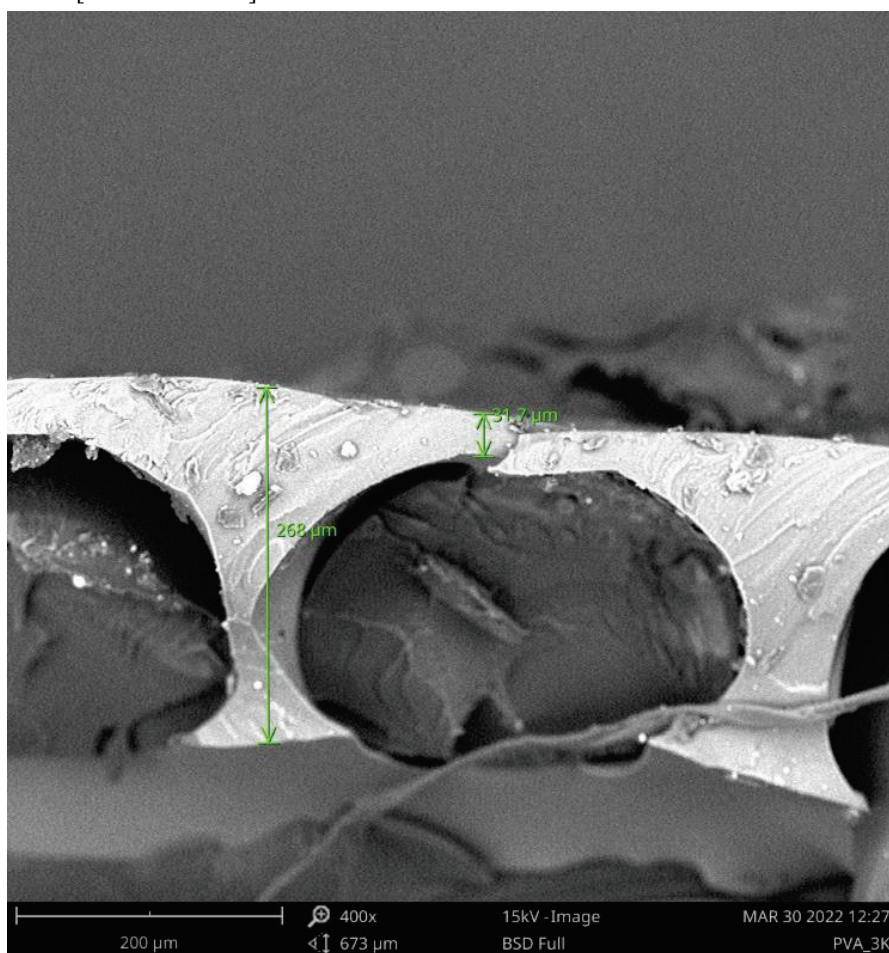


Fig. 14. PVA sample spun with 1000 RPM program – thickness measurement [own research]

Rys. 14. Próbkę PVA wirowana programem 1000 obr./min – pomiar grubości [badania własne]

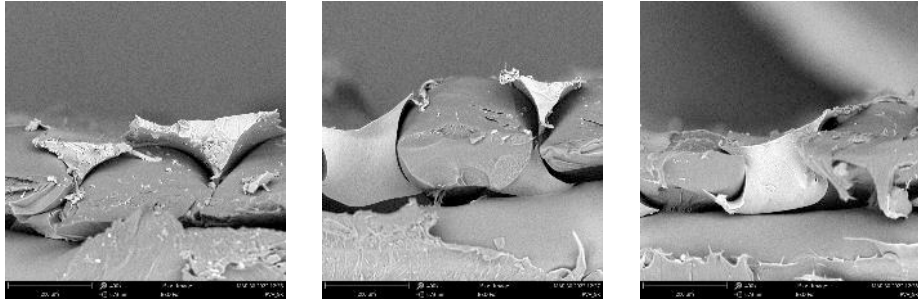


Fig. 15. PVA sample spun with 5000 RPM program – morphology comparison [own research]

Rys. 15. Próbkę PVA wirowana w programie 5000 obr./min – porównanie morfologii [badania własne]

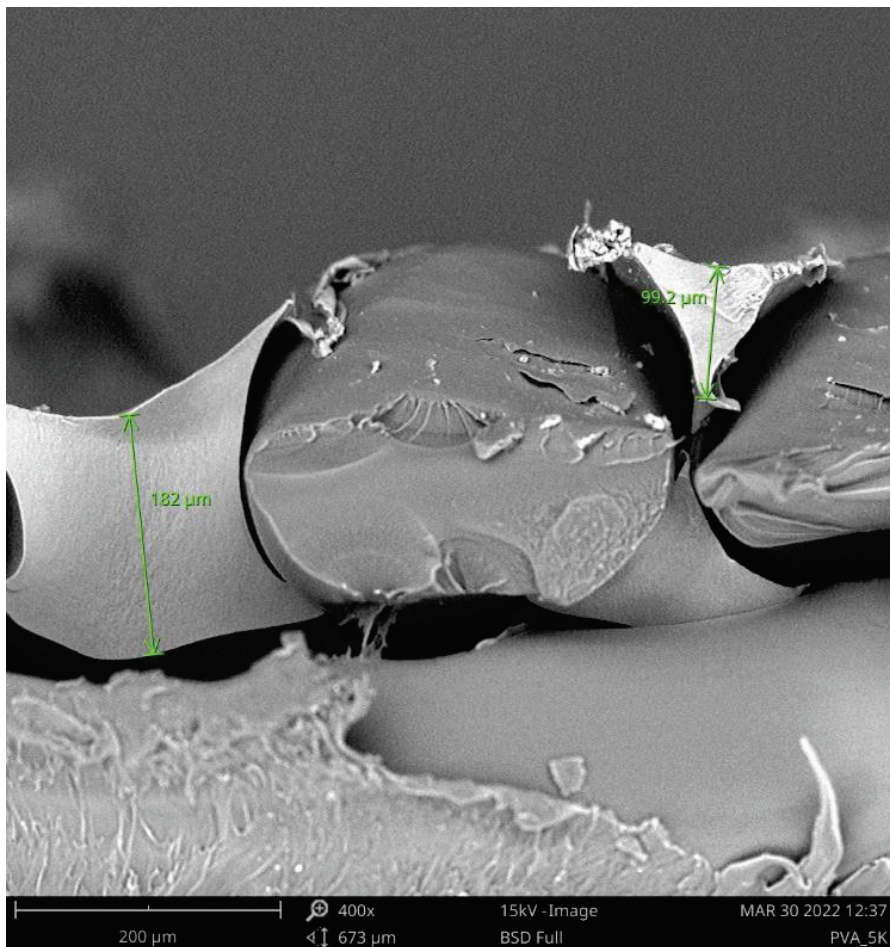


Fig. 16. PVA sample spun with 5000 RPM program – thickness measurement [own research]

Rys. 16. Próbkę PVA wirowana programem 5000 obr./min – pomiar grubości [badania własne]

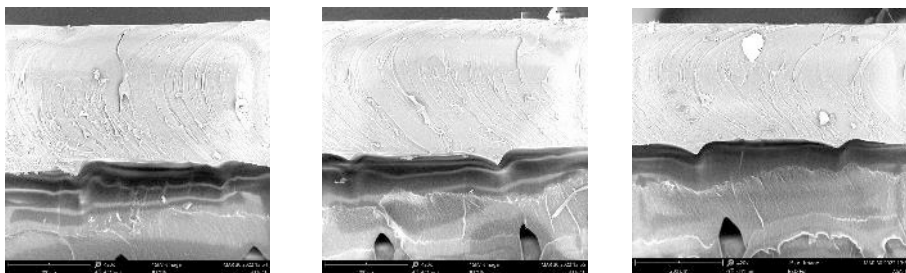


Fig. 17. ASA sample spun with 1000 RPM program – morphology comparison [own research]

Rys. 17. Próbkę ASA wirowana w programie 1000 RPM – porównanie morfologii [badania własne]

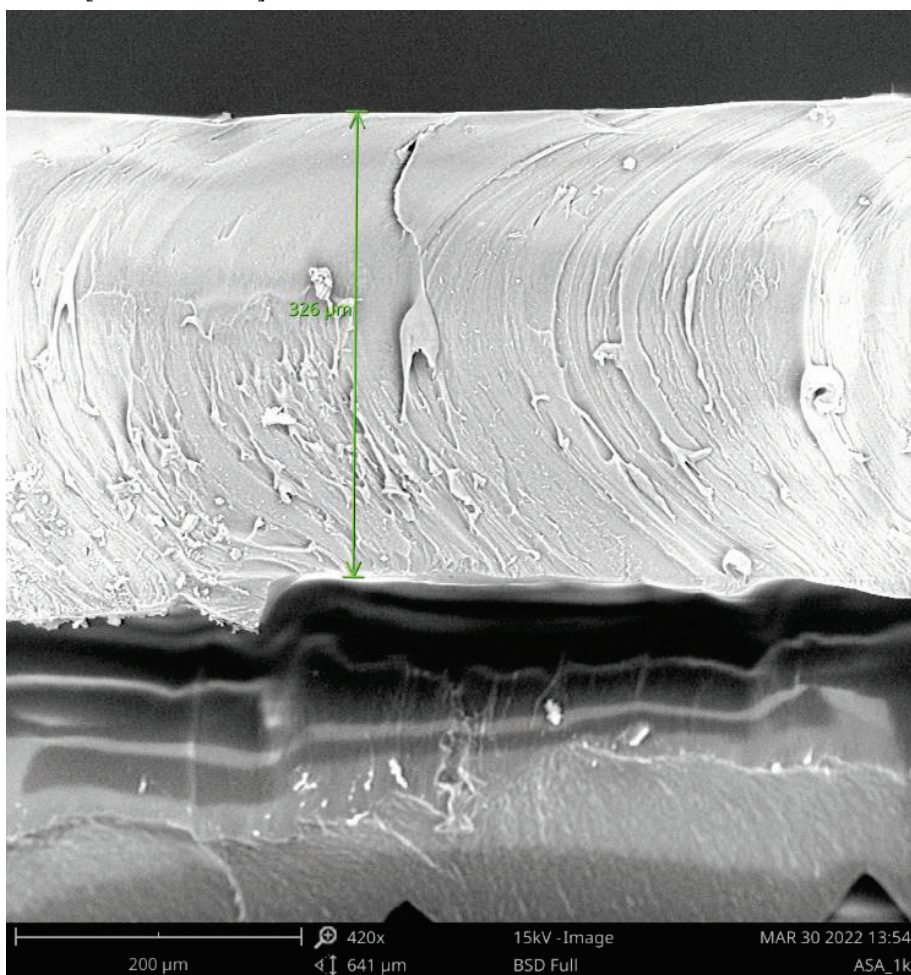


Fig. 18. ASA sample spun with 1000 RPM program – thickness measurement [own research]

Rys. 18. Próbkę ASA wirowana programem 1000 obr./min – pomiar grubości [badania własne]

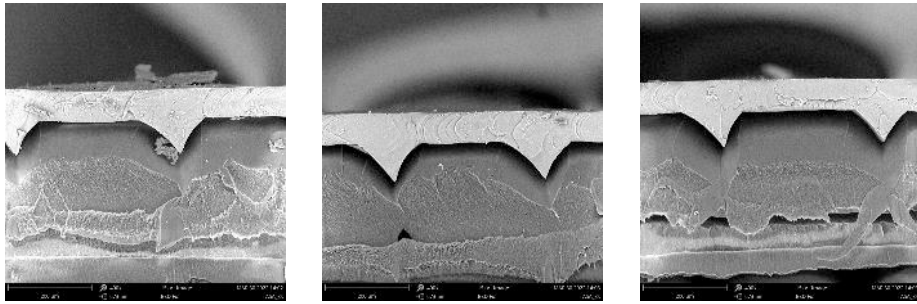


Fig. 19. ASA sample spun with 3000 RPM program – morphology comparison [own research]

Rys. 19. Próbkę ASA wirowana w programie 3000 RPM – porównanie morfologii [badania własne]

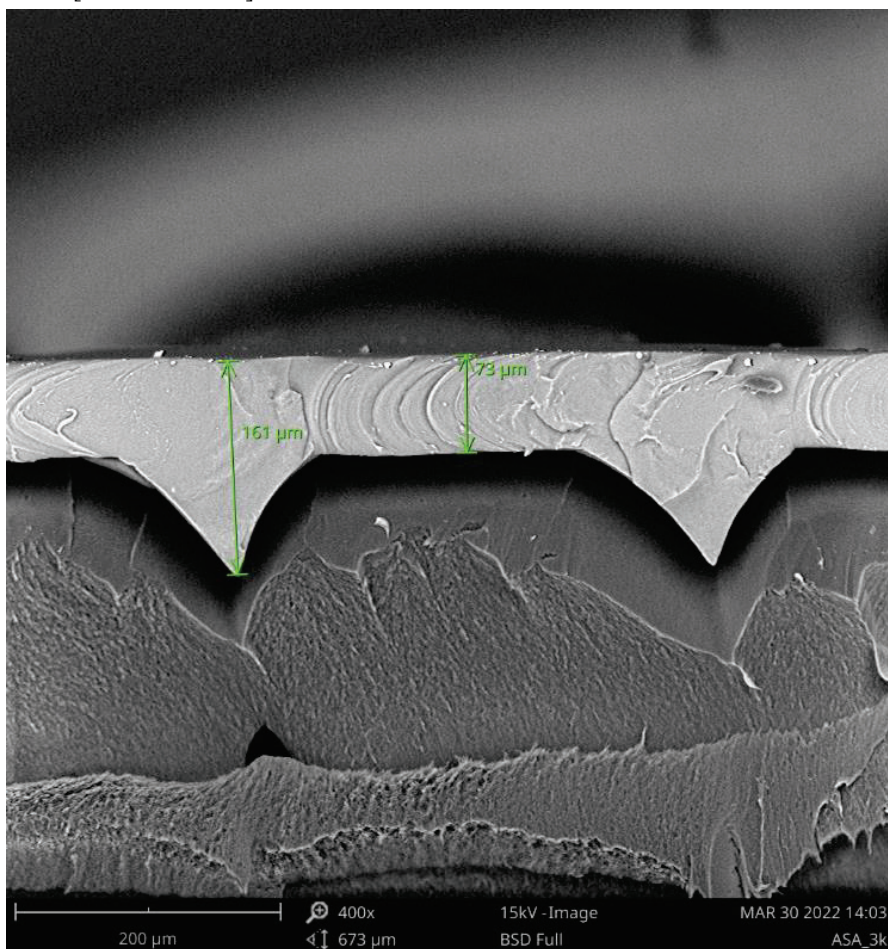


Fig. 20. ASA sample spun with 3000 RPM program – thickness measurement [own research]

Rys. 20. Próbkę ASA wirowana programem 3000 obr./min – pomiar grubości [badania własne]

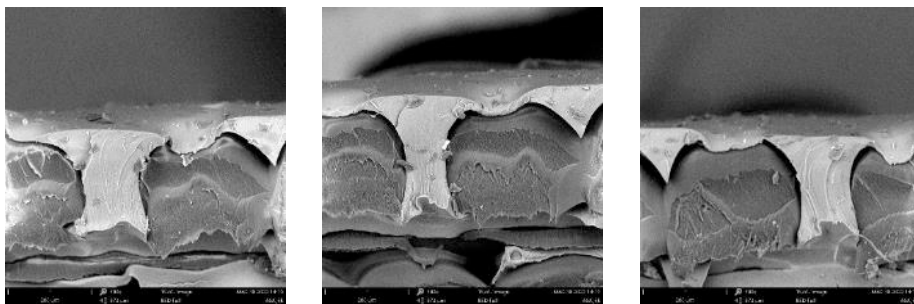


Fig. 21. ASA sample spun with 5000 RPM program – morphology comparison [own research]

Rys. 21. Próbkę ASA wirowana w programie 5000 RPM – porównanie morfologii [badania własne]

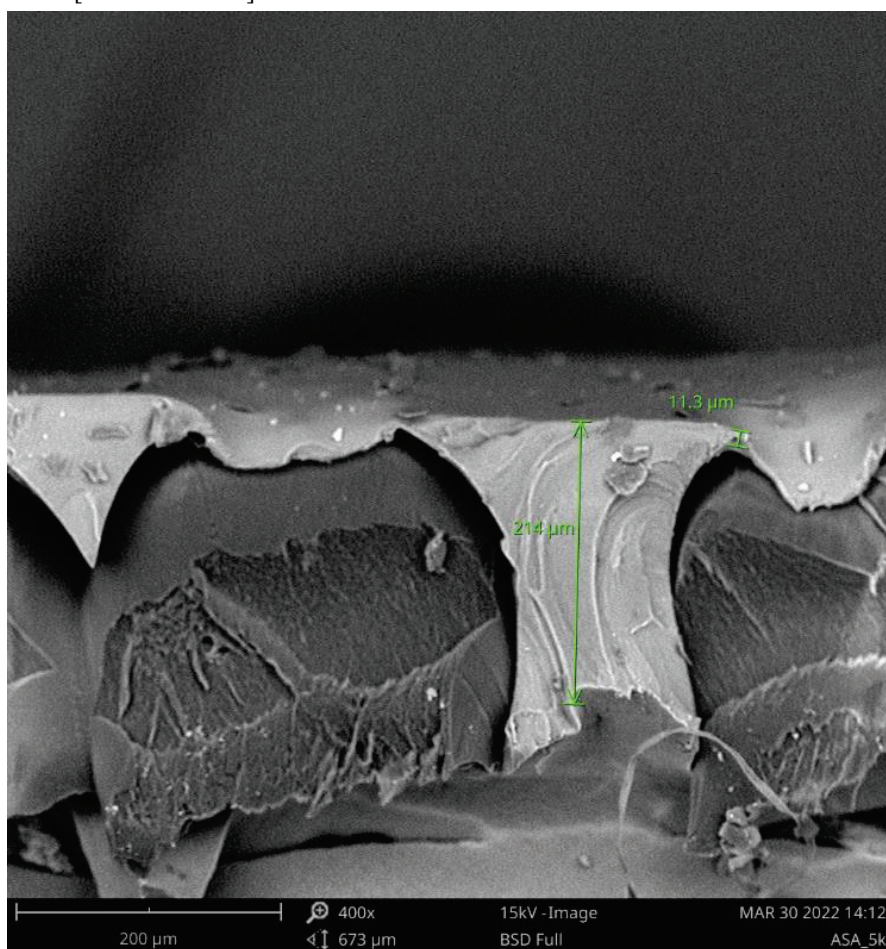


Fig. 22. ASA sample spun with 5000 RPM program – thickness measurement [own research]

Rys. 22. Próbkę ASA wirowana programem 5000 obr./min – pomiar grubości [badania własne]

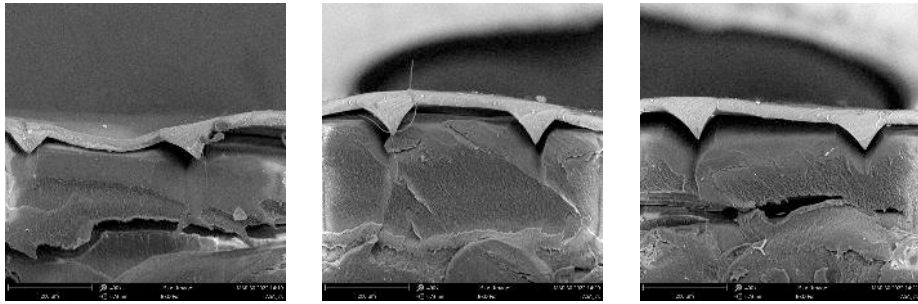


Fig. 23. ASA sample spun with 7000 RPM program – morphology comparison [own research]

Rys. 23. Próbkę ASA wirowana w programie 7000 RPM – porównanie morfologii [badania własne]

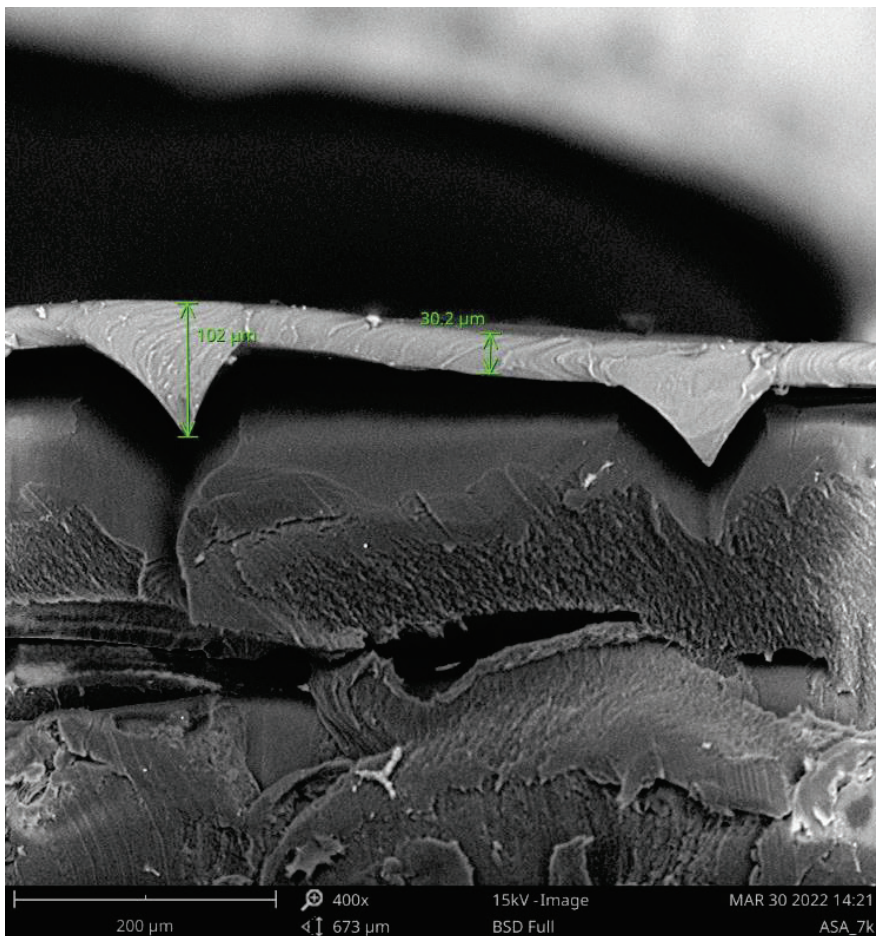


Fig. 24. ASA sample spun with 7000 RPM program – thickness measurement [own research]

Rys. 24. Próbkę ASA wirowana programem 7000 obr./min – pomiar grubości [badania własne]

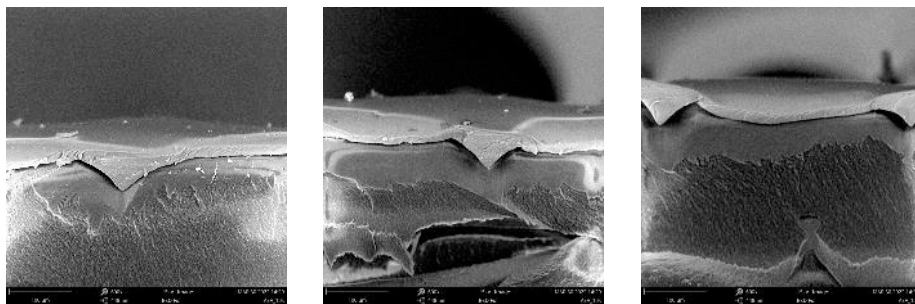


Fig. 25. ASA sample spun with 10000 RPM program – morphology comparison [own research]

Rys. 25. Próbkę ASA wirowana w programie 10000 RPM – porównanie morfologii [badania własne]

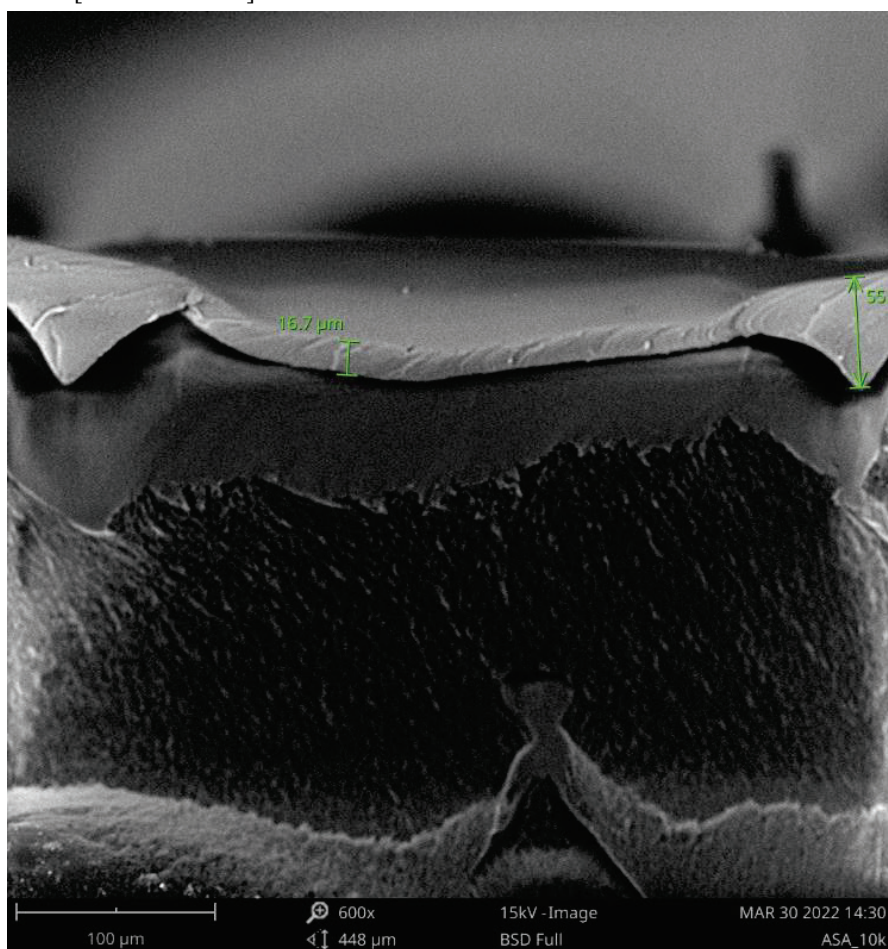


Fig. 26. ASA sample spun with 10000 RPM program – thickness measurement [own research]

Rys. 26. Próbkę ASA wirowana programem 10000 obr./min – pomiar grubości [badania własne]

As can be seen on the photographs above (Figures 1-26), achieved films (seen as the lighter grey layer) are mostly smooth and uniform from the top, while bottom of the silicone film reflects substrate surface. In case of PLA and ASA substrates there are highly noticeable triangular shaped fillings of between-layer spaces, presence of which is due to usage of FDM 3D printing (layers of deposited filament). After mechanical removal of silicone film from the substrate, the triangular shaped element deforms back into the film turning bottom surface into smoother shape when removal is done by force acting perpendicularly to the triangular shaped “filling”, while it retains its shape when the force acts parallelly to it.

PVA substrate (as seen on Figures 11-16) has many defects and imperfections on the surface in its examined, non-treated state. Because of this, on higher spinning speeds, used coating material is unable to form a uniform film and ends up with holes and discontinuities. While PVA is possible to smooth/etch with water, PLA and ASA samples quality seems more promising for further surface treatment and research into improving quality of achieved films.

4. Conclusions

Viability of using FDM printed substrates for spin-coating depends highly on their surface quality and wettability of material. Uniform micrometric foils are relatively easy to achieve for PLA and ASA substrates, while printed PVA substrates' surface imperfections prohibit usage of higher spinning speeds, unless subjected to some sort of surface treatment (water smoothing for PVA). PLA and ASA substrates allow for chemical smoothing (using trichloromethane and acetone respectively), which could further increase surface quality allowing for decrease in deposited foil thickness. Chemical smoothing and etching also gives possibility of relatively easy removal of substrate from thin foil, and due to this FDM 3D printed substrates could also be used for manufacturing of spin coated layered composite materials.

References

1. Cohen E., Lightfoot E.J.: Coating Processes, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc. (New York) 2011.
2. Wilson S.K., Hunt R., Duffy B.R.: The rate of spreading in spin coating, Journal of Fluid Mechanics, Cambridge University Press 2000.
3. Danglad-Flores J., Eickelmann S., Riegler H.: Deposition of polymer films by spin casting: A quantitative analysis, Chemical Engineering Science, 2018.

4. Mozafari M., Ramedani A., Zhang Y.N., Mills D.K.: Thin films for tissue engineering applications, *Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications*, Elsevier 2016.
5. Larson R.G., Rehg T.J.: *Spin Coating, Liquid Film Coating*, Springer (Dordrecht) 1997.
6. Potanin A.A.: Macro- and microrheological modeling of spin coating, *Chemical Engineering Science*, Pergamon Press Ltd 1992.
7. Scriven L.E.: *Physics and applications of dip coating and spin coating*, MRS Proceedings, 1988.
8. Frank C.W., Rao V., Despotopoulou M.M., Pease R.F.W., Hinsberg W.D., Miller R.D., Rabolt J.F.: *Structure in Thin and Ultrathin Spin-Cast Polymer Films*, Science, 1996.
9. Komikado T., Inoue A., Masuda K., Ando T., Umegaki S.: *Multi-layered mirrors fabricated by spin-coating organic polymers*, *Thin Solid Films*, Elsevier 2007.
10. Hinczewski D.S., Hinczewski M., Tepehan F.Z., Tepehan G.G.: *Optical filters from SiO₂ and TiO₂ multi-layers using sol-gel spin coating method*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Elsevier 2005.

SUBSTRATES FOR SPIN-COATING MADE BY 3D PRINTING TECHNIQUES

Abstract

Spin-coating technique is a commonly used method of thin films fabrication. Films are made by pouring liquid material onto a substrate and distributed uniformly by centrifugal force. In this work possibility of manufacturing 3D printed spin coating substrates is examined. 3D printed substrates were made out of 3 different materials and used in spin coating method. Silicone thin films were produced on examined substrates using different spinning speeds of the spin coater. Sample investigation and thickness measurements were carried out with scanning electron microscopy.

Keywords: Spin-coating, FDM, 3D printing, thin films.

PODŁOŻA DO SPIN-COATINGU WYTWORZONE TECHNIKAMI DRUKU 3D

Streszczenie

Technika spin-coatingu (powlekania obrotowego) jest metodą powszechnie wykorzystywaną do wytwarzania cienkich folii. Folie te są wytwarzane przez wylanie ciekłego materiału na podłoże, na którym następnie jest on równomiernie rozprowadzany przez działanie siły odśrodkowej. W artykule zbadana została możliwość wytworzenia podłoży do spin-coatingu za pomocą techniki druku 3D. Podłoża zostały wykonane z trzech różnych materiałów, a następnie wykorzystane w metodzie spin-coatingu. Na badanych podłożach wytworzono silikonowe cienkie folie przy różnych parametrach prędkości obrotowej urządzenia. Otrzymane folie zbadano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.

Słowa kluczowe: Spin-coating, FDM, druk 3D, cienkie folie.

Jarosław KALABIS¹

BADANIA NAD OPRACOWANIEM TECHNOLOGII WYTWARZANIA MULTIMETALOWYCH DRUTÓW DO ZASTOSOWAŃ W SPAWALNICTWIE I DRUKU 3D

1. Wprowadzenie

W dzisiejszych czasach innowacje stanowią rdzeń rozwoju gospodarki. Postęp cywilizacyjny jest związany z dostosowywaniem rzeczywistości do zamierzeń i potrzeb zarówno konsumentów, jak i dystrybutorów. Wprowadzając nowe produkty na rynek, trzeba sprostać wymaganiom ściśle dotyczącym danego produktu, co wiąże się z doborem m.in. odpowiedniej techniki wytwarzania. Jako innowacyjne technologie wytwarzania uznaje się techniki przyrostowe, rozwijające się bardzo dynamicznie w ostatnich latach. Druk 3D to technologia pozwalająca zredukować część kosztów związanych z materiałem i jego odpadem (wióry) oraz znacznie skrócić czas wprowadzenia produktu na rynek [1]. Maszyny realizujące proces druku 3D składają się z kombinacji systemu ruchu podawania materiału wsadowego, źródła ciepła i wsadu. Najbardziej popularne metody druku 3D to: SLS – selektywne spiekanie laserowe (tworzywa sztuczne, metale kompozyty), FDM – modelowanie warstwowe (tworzywa sztuczne), WAAM – napawanie łukowe drutem metalowym (metale). Metoda WAAM, która wykorzystuje jako źródło ciepła łuk ekлекtyczny oraz surowiec w postaci drutu została zgłoszona jako patent w 1925 r. W drukarce 3D zainstalowana jest spawarka, wykorzystująca metodę „zimnego” procesu spawania (Cold Metal Transfer – CMT), firmy Fronius. Technika ta pozwala w pełni panować nad procesem podawania materiału, zmniejszeniem wpływu ciepła i pozwala ograniczać rozprysk materiału [2]. Materiały wsadowe stosowane w tej technice to druty spawalnicze o zróżnicowanym składzie chemicznym. Najczęściej stosowane są stopy miedzi,

¹ Jaroslaw.Kalabis@imn.lukasiewicz.gov.pl, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, www.imn.gliwice.pl.

aluminium oraz stale [3]. Główne materiały wsadowe to typowe druty spawalnicze dostępne na rynku. Rozwój technologii druku 3D wymaga stałego rozwoju nowych materiałów znajdujących zastosowanie w tej metodzie wytwarzania.

Materiały typu CuAl oraz CuNi wykazują dużą odporność w środowisku korozyjnym. Elementy wytworzone w technologii druku 3D z wykorzystaniem tych materiałów mogą być stosowane w przemyśle stoczniowym lub wydobywczym.

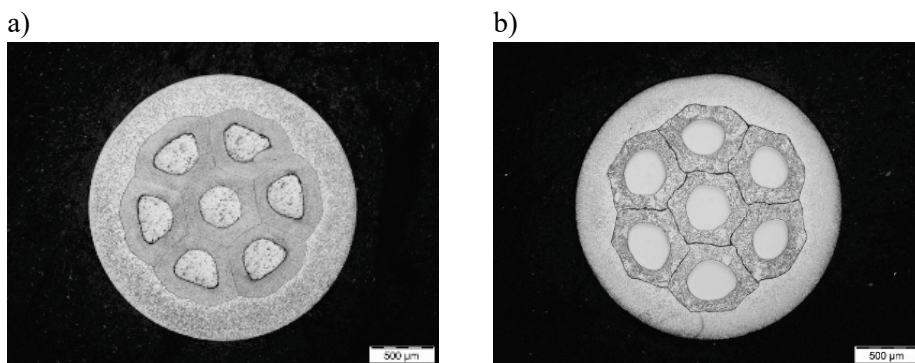
W artykule przedstawiono wyniki badań nad opracowaniem technologii wytwarzania materiałów multimetalowych możliwych do wykorzystania w spawalnictwie, w tym, w druku 3D. Zakres pracy obejmował wytworzenie dwóch wariantów drutów multiwłóknistych: CuAl oraz CuNi, oraz badania metalograficzne i pomiary twardości napoin wytworzonych metodą TIG.

2. Wytwarzanie multidrutów CuAl oraz CuNi

Próby obejmowały wytworzenie drutów multiwłóknistych CuAl i CuNi z wykorzystaniem drutów aluminiowych (Al) oraz drutów niklowych (Ni) przez przygotowanie kompozytowych drutów płaszczowych oraz ich dwukrotne i trzykrotne pakietowanie do rur miedzianych (Cu). Finalną formę multidrutów otrzymywano przez przeciąganie przygotowanych pakietów do średnicy $\varnothing 2,15$ mm.

Etapem I prac nad wytworzeniem drutów multimetalowych było wykonanie drutów płaszczowych. Odcinek drutu aluminiowego o średnicy $\varnothing 3,15$ mm lub niklowego o średnicy $\varnothing 6,0$ mm wprowadzano do rury miedzianej, o średnicy zależnej od materiału rdzenia – w przypadku Al średnica rury Cu wynosiła $\varnothing 6,9$ mm, natomiast Ni – $\varnothing 12,0$ mm. W dalszej kolejności wykonywano operację ciągnięcia z wykorzystaniem ciągarki ławowej.

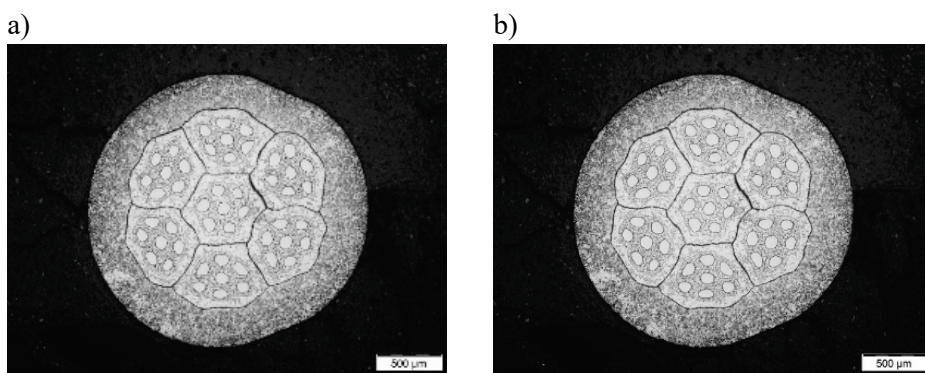
Etap II obejmował podział otrzymanych drutów płaszczowych CuAl i CuNi na siedem równych odcinków i ich pakietowanie do rury miedzianej o średnicy $\varnothing 9,0$ mm. Tak przygotowane pakiety poddawano ciągnięciu w celu otrzymania średnicy $\varnothing 2,15$ mm. Na rysunku 1 przedstawiono wynik pierwszego pakietowania drutów płaszczowych CuAl (rysunek 1a) i CuNi (rysunek 1b).



Rys. 1. Przekrój poprzeczny multidrutu, po pakietowaniu pierwszej serii: a) CuAl, b) CuNi.
Źródło: [opracowanie własne]

Fig. 1. Cross-section of a multi-wire, after bundling of the first series: a) CuAl, b) CuNi.
Source: [own research]

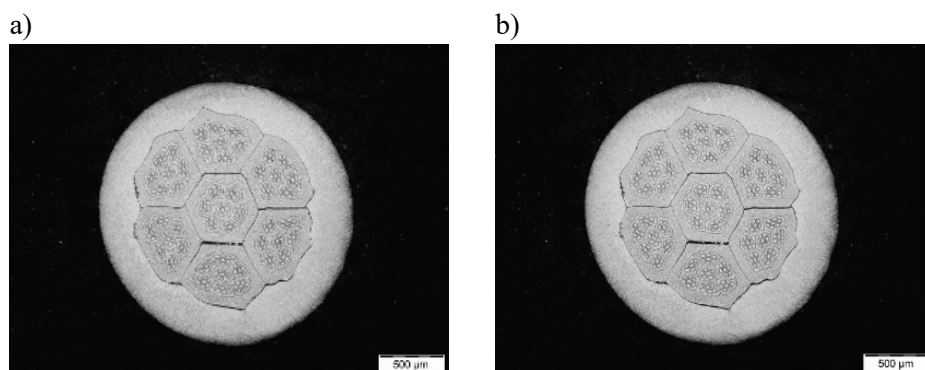
W etapie III zastosowano podobny schemat działań, do etapu II: podział otrzymanych w etapie II pakietów CuAl i CuNi na siedem równych odcinków, ponowne pakietowanie do rury miedzianej oraz ciągnięcie do średnicy $\varnothing 2,15$ mm. Otrzymane multidrutu CuAl i CuNi pakietowane podwójnie charakteryzowały się budową przekroju poprzecznego, przedstawioną na rysunku 2.



Rys. 2. Przekrój poprzeczny multidrutu, po drugim pakietowaniu: a) CuAl, b) CuNi.
Źródło: [opracowanie własne]

Fig. 2. Cross-section of a multi-wire, after the second bundling: a) CuAl, b) CuNi.
Source: [own research]

Etap IV obejmował te same działania, co etap III, z tą różnicą, że do rury miedzianej wprowadzane były multidrutu podwójnie pakietowane. Budowę przekroju poprzecznego otrzymanych multidrutów CuAl i CuNi potrójnie pakietowanych przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Przekrój poprzeczny multidrutu, po trzecim pakietowaniu: a) CuAl, b) CuNi.
Źródło: [opracowanie własne]

Fig. 3. Cross-section of a multi-wire, after the third bundling: a) CuAl, b) CuNi. Source: [own research]

3. Testy spawalnicze

Wytworzone multidrutu CuAl oraz CuNi wykorzystano w procesie napawania metodą TIG na powierzchni stalowej gatunku X12Cr13 o grubości 4,0 mm. Ścieżki napoin Wykonano czterema rodzajami drutu: CuAl i CuNi po drugim etapie pakietowania oraz CuAl i CuNi po trzecim etapie pakietowania. Próby spawalnicze zostały wykonane przy użyciu maszyny Fronius TransTIG 2200, a także przy użyciu różnych programów spawarki (AC, DC -). Próby spawalnicze pozwoliły ustalić zakres optymalnych parametrów prądowych dla wytworzonych materiałów. W tabeli 1 przedstawiono zestawienie parametrów spawania.

Tabela 1

Parametry prądowe wykonanych napoin

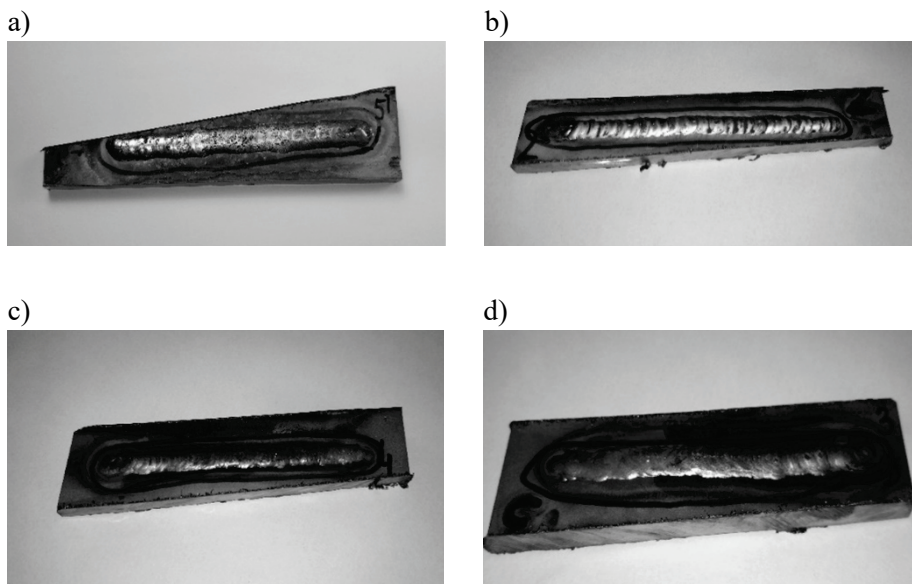
Drut	Lp.	Biegunowość	Prąd spawania, [A]	Napięcie spawania, [V]
CuAl podwójnie pakietowany	1	<u>AC</u>	<u>80</u>	<u>17,5</u>
	2	DC -	75	16
CuAl potrójnie pakietowany	3	<u>AC</u>	<u>90</u>	<u>17</u>
	4	AC	95	17

cd. tabeli 1

CuNi podwójnie pakietowany	5	<u>DC</u> -	<u>80</u>	<u>17</u>
	6	DC -	80	17
CuNi potrójnie pakietowany	7	<u>DC</u> -	<u>90</u>	<u>16</u>
	8	DC -	70	14

Źródło: [opracowanie własne]

Pogrubioną czcionką zaznaczono parametry, przy których uzyskano w pełni przetopiony materiał, który wykazywał zjawisko zwilżalności powierzchni, a napoiny charakteryzowały się poprawnym kształtem i wypukłym licem. Na rysunku 4 przedstawiono napoiny wykonane przy użyciu optymalnych parametrów.



Rys. 4. Zdjęcia napoin wykonanych przy użyciu technologii TiG: a) CuAl podwójnie pakietowane, b) CuAl potrójnie pakietowane, c) CuNi podwójnie pakietowane, d) CuNi potrójnie pakietowane. Źródło: [opracowanie własne]

Fig. 4. Photos of TiG clads: a) Double-bundled CuAl, b) Triple-bundled CuAl, c) Double-bundled CuNi, d) Triple-bundled CuNi. Source: [own research]

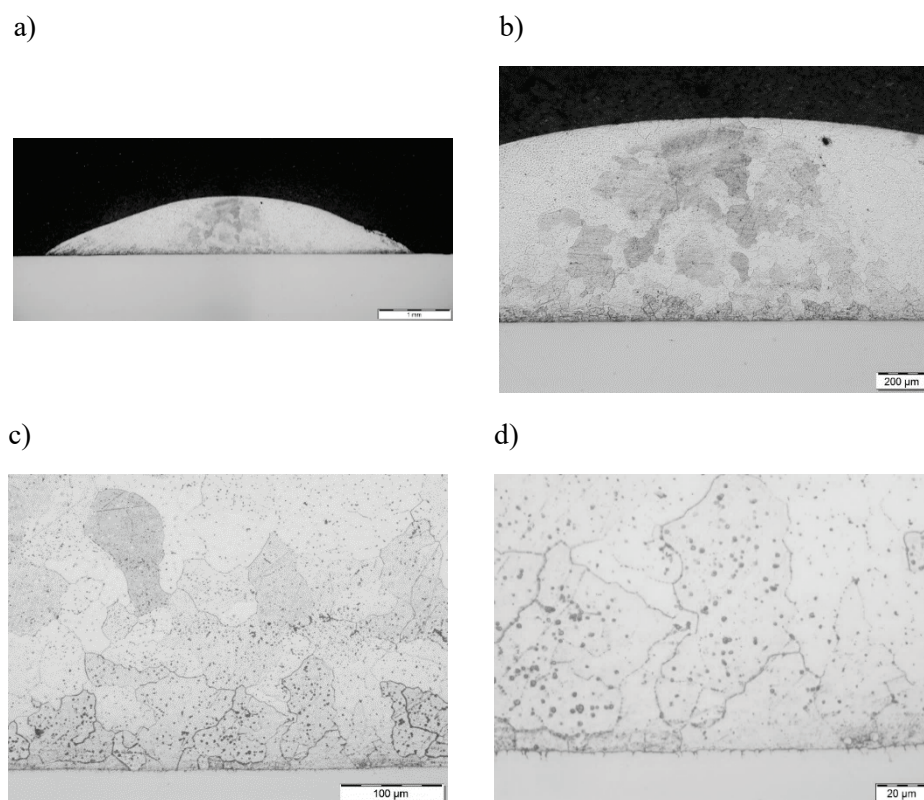
Ustalenie optymalnych parametrów spawalniczych umożliwiło uzyskanie napoin dobrej jakości, które poddano dalszym badaniom umożliwiającym ocenę przydatności i możliwości zastosowania w procesie spawalniczym.

4. Badania napoin

4.1. Badania metalograficzne

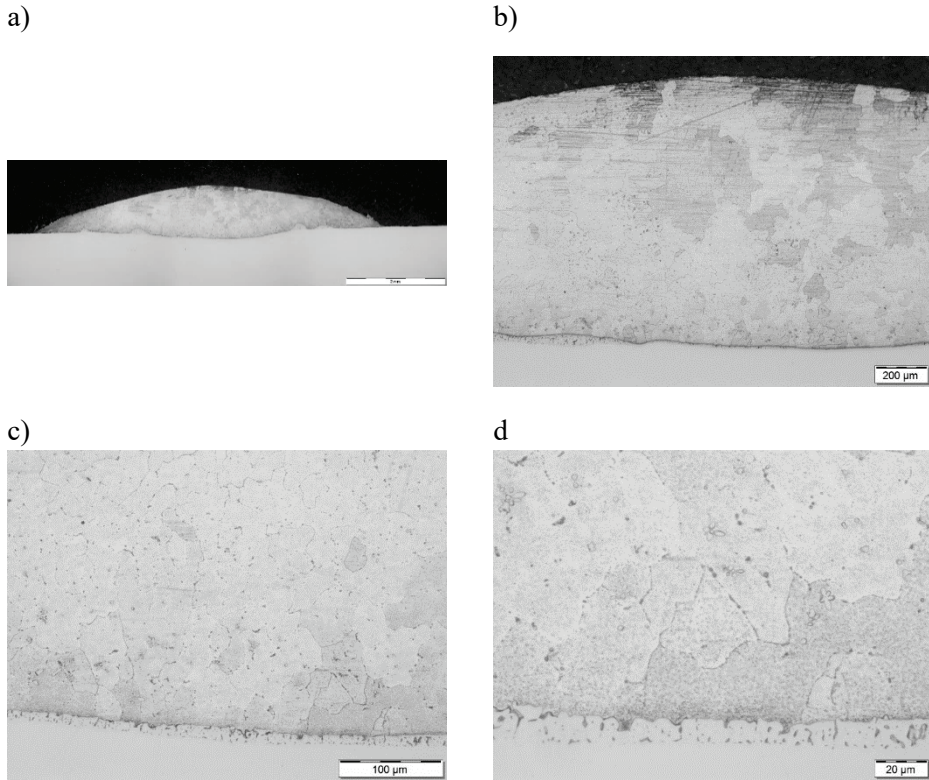
Z wytworzonych napoin przygotowano, przeznaczone do obserwacji w mikroskopii świetlnej, zglądy poprzeczne, które wyszlifowano, wypolerowano a następnie wytrawiono dichromianem sodu. Badania metalograficzne zostały wykonane z użyciem mikroskopu świetlnego Olympus GX71.

Na rysunkach 5-8 przedstawiono obrazy mikroskopowe próbek napoin wykonanych multidrutami CuAl oraz CuNi w wariantach pakietowania podwójnego oraz potrójnego.



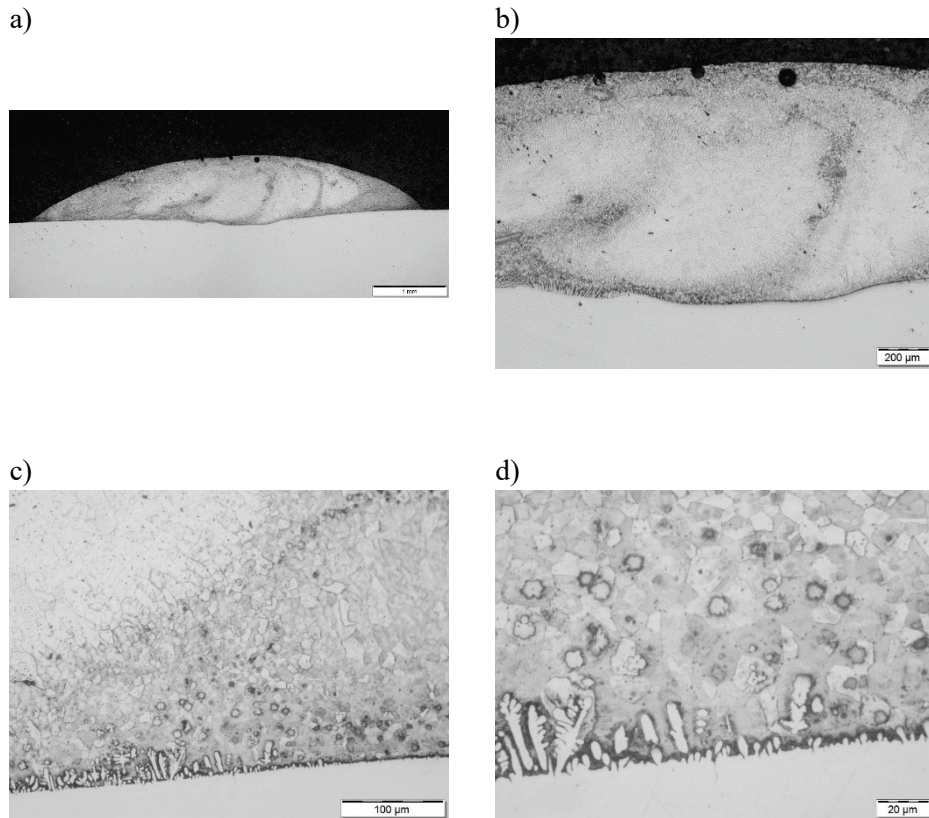
Rys. 5. Obrazy mikroskopowe napoiny wytworzonej z multidrutudrutu CuAl podwójnie pakietowanego (AC, 80 A, 17.5 V), trawienie $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: a) pow. 50x, b) pow. 100x, c) pow. 400x, d) pow. 1000x z obszaru środka zglądu poprzecznego napoiny. Źródło: [opracowanie własne]

Fig. 5. Microscopic images of clads made of double packaged CuAl multi-wire (AC, 80 A, 17.5 V), etching with $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: a) magnification 50x, b) magnification 100x, c) magnification 400x, d) magnification 1000x – center of the cross section of clad. Source: [own research]



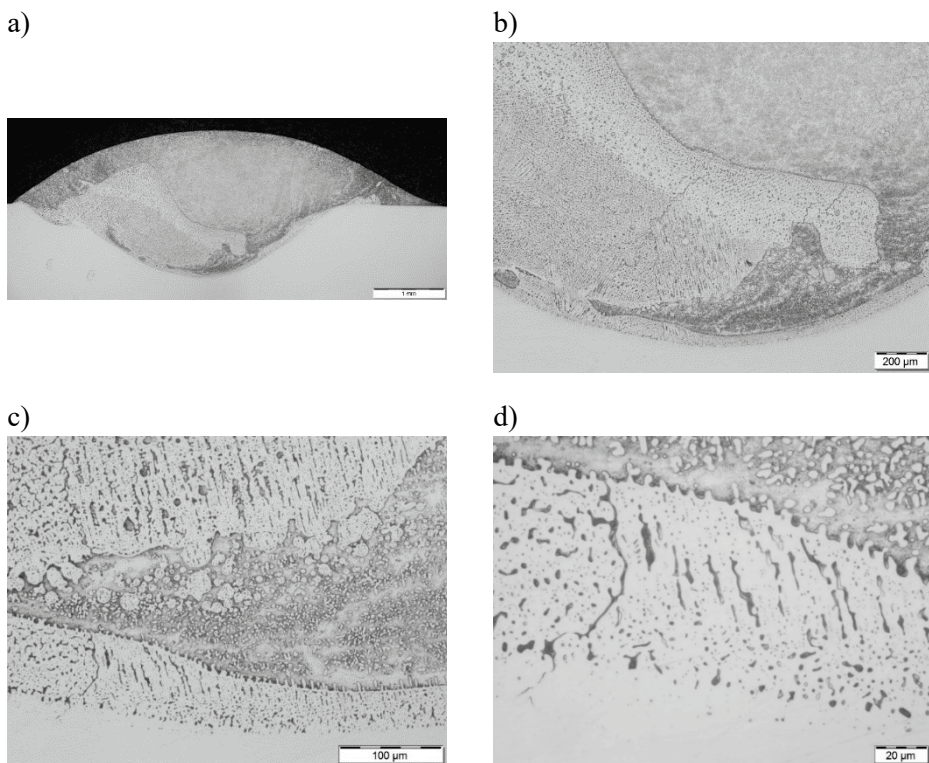
Rys. 6. Obrazy mikroskopowe napoiwy wytworzonej z multidrutudrutu CuAl potrójnie pakietowanego (AC, 90 A, 17 V), trawienie $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: a) pow. 50x, b) pow. 100x, c) pow. 400x, d) pow. 1000x z obszaru środka zglądu poprzecznego napoiwy. Źródło: [opracowanie własne]

Fig. 6. Microscopic images of clads made of triple-packaged CuAl multi-wire (AC, 90 A, 17 V), etching with $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: a) magnification 50x, b) magnification 100x, c) magnification 400x, d) magnification 1000x – center of the cross section of clad. Source: [own research]



Rys. 7. Obrazy mikroskopowe napoiwy wytworzonej z multidrutu CuNi podwójnie pakietowanego (DC -, 80 A, 17 V), trawienie $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: a) pow. 50x, b) pow. 100x, c) pow. 400x, d) pow. 1000x z obszaru środka zglądu poprzecznego napoiwy. Źródło: [opracowanie własne]

Fig. 7. Microscopic images of clads made of from double packet CuNi multi-wire (DC -, 80 A, 17 V), etching with $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: a) magnification 50x, b) magnification 100x, c) magnification 400x, d) magnification 1000x – center of the cross section of clad. Source: [own research]



Rys. 8. Obrazy mikroskopowe napoiny wytworzonej z multidrutu CuNi potrójnie pakietowanego (DC -, 90 A, 16 V), trawienie $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: a) pow. 50x, b) pow. 100x, c) pow. 400x, d) pow. 1000x z obszaru środka zglądu poprzecznego napoiny Źródło: [opracowanie własne]

Fig. 8. Microscopic images of clads made of triple-packaged CuNi multi-wire (DC -, 90 A, 16 V), etching with $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: a) magnification 50x, b) magnification 100x, c) magnification 400x, d) magnification 1000x – center of the cross section of clad. Source: [own research]

Napoina wykonana multidrutem CuAl po drugim etapie pakietowania (rysunek 5) charakteryzowała się brakiem strefy wymieszania. Szerokość napoiny wynosiła ok. 5,5 mm, a wysokość ok. 0,8 mm. Z kolei napoina wykonana multidrutem CuAl po trzecim etapie pakietowania (rysunek 6) miała strefę wymieszania o średniej grubości ok. 10 μm . Szerokość i wysokość napoiny wynosiły około: 6,0 mm i 0,6 mm. Napoina wykonana multidrutem CuNi po drugim etapie (rysunek 7) miała strefę wymieszania o średniej grubości wynoszącej ok. 5,0 μm . W tym przypadku szerokość napoiny wynosi ok. 6,0 mm, a jej wysokość to ok. 1,0 mm. Napoina wykonana multidrutem CuNi po trzecim etapie pakietowania miała wyraźną strefę wymieszania o średniej grubości ok. 0,5 mm. Szerokość napoiny wynosiła ok. 6,0 mm, natomiast wysokość ok. 1,0 mm. Na zglądzie poprzecznym napoiny

wykonanej multidrutem CuNi potrójnie pakietowanym (rysunek 8a) stwierdzono wyraźny wpływ działania prądu, którego wartość była o 10 A wyższa niż w przypadku próbki wykonanej multidrutem podwójnie pakietowanym (rysunek 7a).

4.2. Badania twardości

W celu sprawdzenia własności mechanicznych powstałych napoin wykonano serię badań twardości metodą Vickresa HV1 ($F = 9,807 \text{ N}$) z użyciem stożka diamentowego. Wyniki pomiarów twardości przedstawiono w tabeli 2. Na rysunku 9 przedstawiono schemat wykonania odcisków pomiarowych.

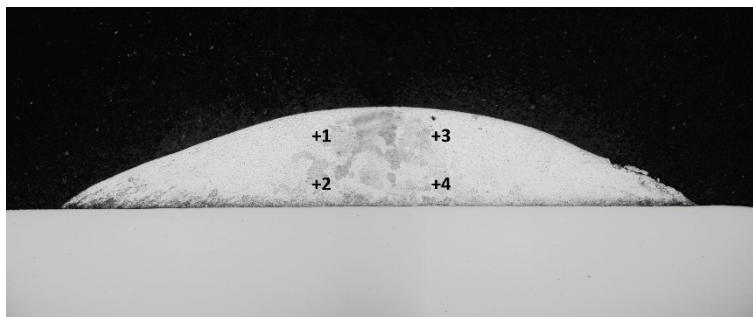
Tabela 2

Pomiary twardości HV1 badanych napoin

Lp.	Nazwa próbki	Odcisk 1	Odcisk 2	Odcisk 3	Odcisk 4	Średnia	Odchylenie standardowe
1	CuAl podwójnie pakietowane	66,2	69,8	65,1	67,5	67,2	2,02
2	CuAl potrójnie pakietowane	79,2	79,9	79,2	81,6	80,0	1,13
3	CuNi podwójnie pakietowane	80,6	87,1	104,1	95,4	92,0	10,19
4	CuNi potrójnie pakietowane	112,1	104,4	103,4	104,8	106,2	3,99

Zródło: [opracowanie własne]

Badania twardości wykazały, że średnia twardość napoiny wykonanej z multidrutu CuAl podwójnie pakietowanego wynosiła 67,2 HV1, podczas gdy średnia twardość napoiny z multidrutu potrójnie pakietowanego była równa 80,0 HV1. Zaobserwowano ponadto, że napoiny wykonane przy użyciu multidrutów CuAl charakteryzowały się niższą twardością, niż wykonane z multidrutów CuNi. Średnia twardość napoiny wykonanej multidrutem CuNi podwójnie pakietowanym wynosiła 92,0 HV1, natomiast twardość napoiny wykonanej multidrutem CuNi potrójnie pakietowanym 106,2 HV1. Różnica twardości napoin wykonanych multidrutami tego samego rodzaju jest zależna od liczby etapów pakietowania, co się wiąże ze zróżnicowaniem ilości dodatków stopowych wprowadzanych do osnowy Cu. W obydwu przypadkach twardość napoin wykonanych przy użyciu multidrutów potrójnie pakietowanych była wyższa o ok. 15 HV1.



Rys. 9. Schemat wykonywania odcisków HV1 Źródło: [opracowanie własne]
Fig. 9. Scheme of hardness measurements. Source: [own research]

5. Wnioski z przeprowadzonych prób i badań

Na podstawie przeprowadzonych prób spawalniczych stwierdzono, że w spawalnictwie możliwe jest zastosowanie wytworzonych materiałów multimetalowych. Wykonane napoiny charakteryzowały się wypukłym kształtem lica napoiny, o zróżnicowanej głębokości przetopu materiału rodzimego. Stwierdzono, iż natężenie prądu spawania wpływa na poziom wtopienia napoiny w materiał rodzimy. Im wyższe natężenie prądu, tym napoina głębiej wtapia się w MR. Twardość napoiny zależna jest od liczby etapów pakietowania i dotyczy obydwu wariantów zastosowanych drutów multimetalowych. Napoiny wykonane multidrutami po trzecim etapie pakietowania charakteryzowały się wyższą twardością, niż napoiny wykonane multidrutami po dwóch etapach pakietowania – jest to związane z wyższą zawartością aluminium i niklu, które wpływają na własności wytrzymałościowe tych stopów.

Bibliografia

1. J. Coykendall, M. Cotteleer, J. Holdowsky, M. Mahto: '3D opportunity in aerospace and defense: additive manufacturing takes flight'. 'A Deloitte series on additive manufacturing', Deloitte University Press, Westlake TX, 2014.
2. S.W. Williams, F. Martina, A.C Addison, J. Ding, G. Pardal, P. Colegrove: Wire + Arc Additive Manufacturing, Materials Science and Technology, 2016.
3. J. Gu, B. Cong, J. Ding, S.W. Williams, Y. Zhai: 'Wire arc additive manufacturing of aluminium', University of Texas, Proc. 25th Int. Solid Free form Fabrication Symp., 2014.

BADANIA NAD OPRACOWANIEM TECHNOLOGII WYTWARZANIA MULTIMETALOWYCH DRUTÓW DO ZASTOSOWAŃ W SPAWALNICTWIE I DRUKU 3D

Streszczenie

W artykule opisano metodykę otrzymywania materiału wsadowego do technologii spawania, który może zostać wykorzystany również do druku 3D. Metodyka badań obejmowała wykorzystanie dostępnych na rynku drutów, które posłużyły do wytworzenia multimetalowego pakietu, który w dalszej kolejności został poddany procesowi przeróbki plastycznej – ciągnięcia. W pracy przedstawiono wykonanie czterech wariantów drutów multiwłóknistych na bazie miedzi. Wariant pierwszy to drut CuAl pakietowany podwójnie w rurę miedzianą, wariant drugi to CuAl pakietowany potrójnie w rurę miedzianą, wariant trzeci to drut CuNi pakietowany podwójnie, czwarty wariant to potrójnie pakietowany drut CuNi. Technologia otrzymywania multidrutów polegała na ciągnięciu pakietów do wymiaru $\varnothing 2,15$ mm. Gotowe multidrutu poddawano próbie napawania na blasze stalowej metodą TIG. Wykonane napoiny poddano badaniom mikroskopowym, wykorzystując mikroskopię świetlną. Analiza powierzchni napoin pozwoliła ocenić głębokość wtopienia multidrutu w materiał podstawowy. Dodatkowo wykonano badania twardości napoin.

Słowa kluczowe: drut, napoina, CuAl, CuNi.

RESEARCH ON THE DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF MULTI-METAL WIRES FOR APPLICATIONS IN WELDING AND 3D PRINTING

Abstract

The paper describes the methodology of obtaining batch material for welding technology, which can also be used for 3D printing. The research methodology included the use of wires available on the market, which were used to produce a multi-metal package, which was then subjected to the process of plastic processing – drawing. The paper presents the production of four variants of multifilament wires based on copper. The first variant is CuAl wire double bundled in a copper tube, the second option is CuAl triple bundled into a copper tube, the third option is CuNi double bundled wire, the fourth option is triple bundled CuNi wire. The technology of obtaining multi-wires consisted in

drawing packages to the size of $\varnothing 2.15$ mm. Ready multi-wires were subjected to a surfacing test on a steel sheet using the TIG method. The padding welds were subjected to microscopic examination using light microscopy. The surface analysis of padding welds allowed to assess the depth of fusion of the multi-wire into the base material. Additionally, the hardness of padding welds was tested.

Keywords: wire, padding, CuAl, CuNi.

Anna KUZIEL¹

BUDOWA I SYNTEZA NANORUREK WĘGLOWYCH

1. Wstęp

Nanorurki węglowe (ang. carbon nanotubes, CNTs) stanowią jedną z odmian alotropowych węgla, która została odkryta przez Sumio Iijimę w 1991 roku [1]. Od tego czasu stanowią one przedmiot wielu badań ze względu na swoje doskonałe właściwości elektryczne [2], termiczne [3], optyczne [4] i mechaniczne [5]. CNTs znajdują zastosowania w wielu dziedzinach nauki i technologii – począwszy od inżynierii materiałowej przez elektronikę, aż po medycynę i ochronę środowiska. Ich cenne właściwości oraz wiele potencjalnych zastosowań wynikają ze specyficznej budowy już na poziomie atomowym. Budowa atomowa CNTs może być kontrolowana na etapie syntezy, dlatego tak szczególnie istotny jest dobór odpowiedniej metody, aby wydobyć pożądane właściwości i wyeliminować niepożądane cechy CNTs dla konkretnych zastosowań. Celem pracy jest przybliżenie czytelnikowi podstawowych informacji na temat nanorurek węglowych i procesów ich otrzymywania.

W pracy zostały omówione zagadnienia związane z budową i podziałem nanorurek węglowych, opisano ich cenne właściwości oraz zastosowania. Zostały również przedstawione podstawowe metody syntezy nanorurek węglowych, takie jak wyładowanie łukowe, ablację laserową, chemiczne osadzanie z fazy gazowej. Wskazanie wad i zalet każdej z metod umożliwi dobór odpowiedniej metody syntezy CNTs pod względem docelowego rodzaju CNTs i ekonomii procesu.

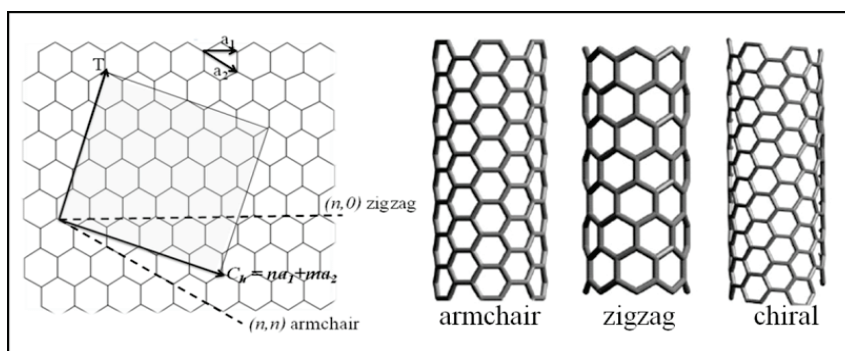
¹ Anna.kuziel@polsl.pl, Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska.

2. Nanorurki węglowe

2.1. Budowa i podział nanorurek węglowych

CNTs należą do quasi-1D nanomateriałów zbudowanych ze zwiniętych warstw grafenowych o średnicy zaledwie kilku nanometrów, natomiast ich długości może sięgać nawet kilku cm. Budowę CNTs przedstawia się jako heksagonalną siatkę złożoną z atomów węgla o hybrydyzacji bliskiej sp^2 połączonych ze sobą pojedynczymi wiązaniami σ . Niehybrydyzowane orbitale p sąsiadujących atomów węgla uczestniczą w tworzeniu wiązań π [6]. W ten sposób powstaje sześciokątna siatka 3D. W zależności od przestrzennego rozmieszczenia atomów, które opisują wektory (m,n) oraz kąt chiralności (α), wyróżnia się trzy podstawowe struktury CNTs [7]:

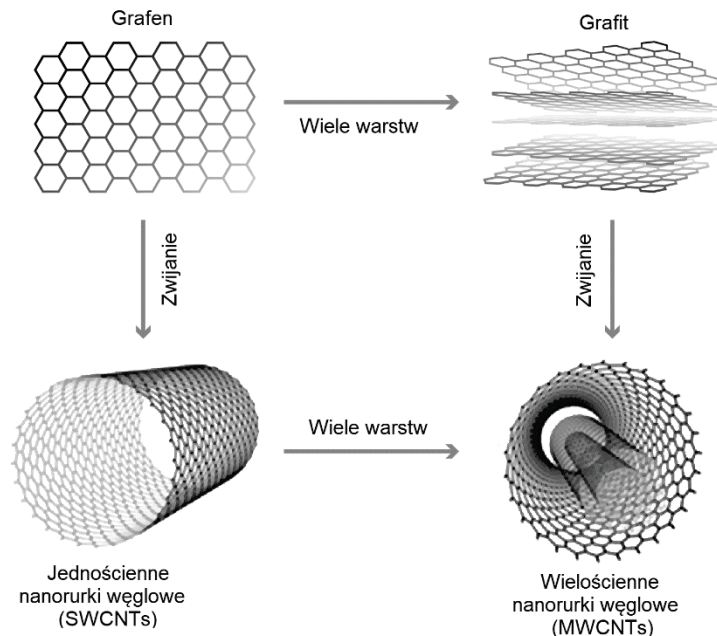
- fotełową (*ang. armchair*), dla której $n = m$,
- zygzakowatą (*ang. zig-zag*), dla której $m = 0$,
- chiralną (*ang. chiral*), dla której $m \neq 0$.



Rys. 1. Podstawowe struktury CNTs [8]

Fig. 1. Basic structures of CNTs [8]

CNTs można podzielić również ze względu na liczbę ścian. Wyróżnia się jednościenne nanorurki węglowe (ang. single wall carbon nanotubes, SWCNTs) zbudowane z jednej warstwy grafenowej oraz wielościenne nanorurki węglowe (ang. multi wall carbon nanotubes, MWCNTs), zbudowane z wielu warstw grafenowych.



Rys. 2. Wizualizacja tworzenia jednościennych nanorurek węglowych i wielościennej nanorurek węglowych [9]

Fig. 2. Visualization of the formation of single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes [9]

2.2. Właściwości i zastosowania nanorurek węglowych

Ze względu na swoją specyficzną strukturę – pojedyncze CNTs wykazują doskonałe właściwości elektryczne, termiczne, optyczne, mechaniczne czy też magnetyczne. Wytrzymałość na rozciąganie dla CNTs (ok. 63 GPa) jest 50 razy większa w porównaniu ze stalami. CNTs wykazują również 5 razy większy moduł Younga (ok. 1 TPa). Warto podkreślić, że CNTs charakteryzują się 6 razy mniejszą gęstością (ok. 1,3 g/cm³) niż stal [10, 11]. Doskonałe parametry mechaniczne CNTs sprawiają, że znajdują one szerokie zastosowanie w branżach motoryzacyjnej i lotniczej, gdzie wykorzystuje się je do projektowania materiałów konstrukcyjnych o dużej wytrzymałości i małej masie [12]. CNTs

charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą (200-400 m²/g), dzięki czemu idealnie nadają się jako nośniki leków, szczepionek lub przeciwciał [13]. Ze względu na małe rozmiary CNTs stanowią przedmiot zainteresowania również w katalizie chemicznej [14]. Oprócz zastosowań w medycynie i farmacji, CNTs mogą znaleźć zastosowania również w kosmetologii, np. do tworzenia kosmetyków przeciwstarzeniowych, ze względu na wykazywanie działania przeciwutleniającego i dużego powinowactwa do elektronów [15]. Takie cechy jak doskonałe właściwości mechaniczne i wysoka biokompatybilność nanorurek węglowych umożliwiają wykorzystanie ich w inżynierii tkankowej, m.in. do wytwarzania implantów [16]. Dzięki wysokiemu przewodnictwu elektrycznemu (105-106 S/cm) CNTs cieszą się dużą popularnością jako elementy urządzeń półprzewodnikowych, superkondensatorów, magazynów wodoru czy też ogniw paliwowych [17-20]. Półprzewodnikowe CNTs są również wykorzystywane w różnych urządzeniach optoelektronicznych, takich jak detektory i emitery światła oraz przezroczyste przewodniki [21]. W tabeli poniżej przedstawiono porównanie właściwości SWCNTs oraz MWCNTs.

Tabela 1

Porównanie właściwości SWCNTs i MWCNTs

Właściwości	SWCNTs	MWCNTs
Gęstość [g/cm ³]	0,8-1,3	1,75
Powierzchnia właściwa [m ² /g]	400-900	200-400
Przewodność cieplna [kW/m·K]	3-6	2-3
Przewodność elektryczna [S/cm]	10 ⁵ -10 ⁶	10 ⁵ -10 ⁶
Moduł Younga [TPa]	0,32-1,47	0,27-0,95
Wytrzymałość na rozciąganie [GPa]	10-52	11-63

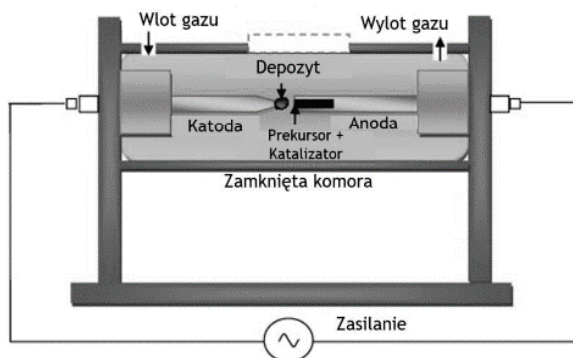
Źródło: [22-25]

3. Metody syntezy nanorurek węglowych

Opracowano wiele technik syntezy wysokiej jakości CNTs o różnorodnej strukturze i morfologii, zarówno do zastosowań podstawowych, jak i technologicznych. CNTs są zwykle produkowane przy użyciu trzech głównych technik: wyładowania łukowego, ablacji laserowej i chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD).

3.1. Metoda wyładowania łukowego

Wyładowanie łukowe jest najstarszą i najpowszechniejszą techniką wytwarzania CNTs. W procesie tym powstaje również sadza węglowa i inne formy węgla – fulereny, nanocebulki. Ta metoda polega na przebiciu elektrycznym gazu w celu wytworzenia plazmy. Proces przebiega w wysokiej temperaturze powyżej 1700°C, w celu odparowywania atomów węgla w plazmie, zapewniając wzrost CNT przy minimalnych defektach strukturalnych w porównaniu z innymi technikami. Schemat komory wyładowania łukowego przedstawiono na rysunku poniżej.



Rys. 3. Schemat syntezy CNTs przez wyładowanie łukowe [26]

Fig. 3. Scheme of CNTs synthesis by arc discharge [26]

Jak przedstawiono na rysunku komora składa się z dwóch elektrod, z których jedna jest anodą, a druga katodą. Anoda jest wypełniona mieszaniną proszku grafitowego i katalizatora. Katalizator sprzyja wzrostowi SWCNTs, a katodę stanowi pręt grafitowy [27]. Na początku procesu elektrody znajdują się po przeciwnych stronach w atmosferze gazowej (najczęściej w postaci mieszaniny argonu i wodoru), następnie powoli zmniejsza się odległość między nimi i stosuje się łuk elektryczny o natężeniu 60-100 A [28]. Zazwyczaj przepływ gazu jest utrzymywany na poziomie 50-600 Torr, a temperatura w strefie międzyelektrodowej wynosi od 1700°C aż do 4000°C. W czasie procesu anoda ulega sublimacji, a nanorurki węglowe osadzają się na katodzie. Proces syntezy CNTs metodą wyładowania łukowego jest bardzo szybki. Reakcja trwa od 30-60 sekund do 2-10 minut. Na jego przebieg wpływ mają takie parametry, jak szybkość przepływu, ciśnienie gazu obojętnego i stężenie metalu w mieszaninie katalizatora. W metodzie wyładowania łukowego proces syntezy CNTs może przebiegać na dwa główne sposoby:

- synteza z użyciem różnych prekursorów katalizatora,
- bez użycia katalizatora.

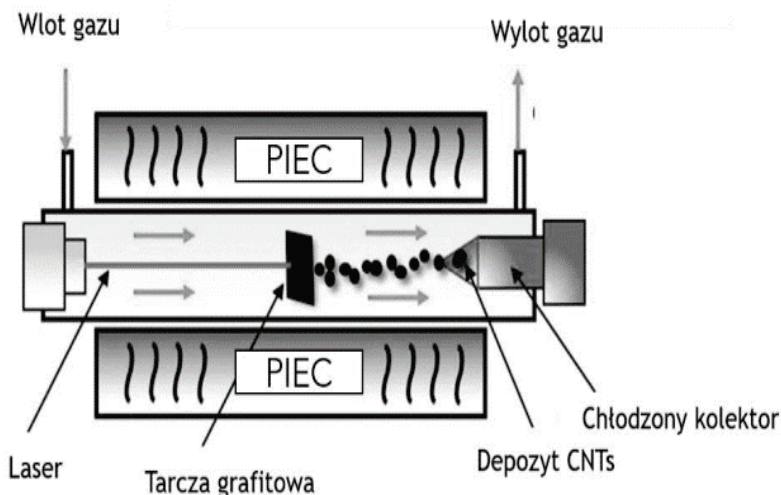
Na ogół synteza MWCNTs może odbywać się bez użycia prekursorów katalizatora, jednakże do syntezy SWCNTs obecność katalizatora jest wymagana.

Dzięki tej metodzie można otrzymać krótkie nanorurki o średnicach od 0,6 nm do 1,4 nm i 10 nm odpowiednio dla SWCNT i MWCNT [29]. Do wad tego procesu można zaliczyć stosowanie wysokich temperatur, niskie ciśnienie oraz drogie gazy szlachetne [30].

Hosseini i inni uzyskali nanorurki węglowe o średnicy 25-30 nm i długości 100-300 nm dzięki zanurzeniu elektrody grafitowej w roztworze chlorku sodu (NaCl) i obecności cząstek katalizatorów żelaza i niklu [31]. Maria i Mieno zaproponowali syntezę SWCNT metodą bipolarnego wyładowania łukowego impulsowego o niskiej częstotliwości przy użyciu nowo opracowanego, bipolarnego obwodu prądu impulsowego. Autorzy odkryli, że tempo produkcji sadzy wzrasta wraz ze wzrostem częstotliwości, podczas gdy jakość produkowanych SWNTs pozostaje prawie taka sama [32].

3.2. Metoda ablacji laserowej

Ablacja laserowa jest jedną z najlepszych metod wytwarzania SWCNTs, jednak nie jest ona zbyt interesująca dla syntezy MWCNTs ze względu na wysoki koszt [33]. Do zalet metody ablacji laserowej można zaliczyć krótki czas syntezy nanorurek węglowych, dużą wydajność procesu i wysoką czystość otrzymywanego materiału [34]. Schemat aparatury do procesu ablacji laserowej przedstawiono na rysunku poniżej.



Rys. 4. Schemat syntezy CNTs przez ablację laserową [35]

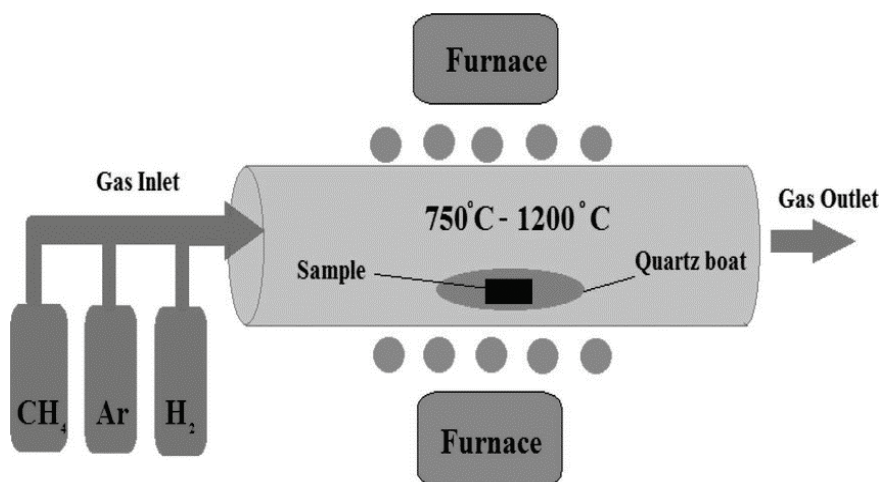
Fig. 4. Scheme of CNTs synthesis by laser ablation [35]

Komora reakcyjna znajduje się w kwarcowej rurze o średnicy 25 mm i długości ok. 1000-1500 mm. W środkowej części znajduje się tarcza grafitowa zawierająca katalizator metaliczny. Katalizatorami najczęściej są metale przejściowe: Ni, Co, Cu, Pt, Co/Ni, Co/Pt, Co/Cu, Ni/Pt, Rh/Pd w małym stężeniu (1%, 2%). Proces można przeprowadzić również bez użycia katalizatora, wtedy otrzymuje się MWCNTs [36]. Wiązka lasera skupia się w specjalnym okienku tarczy grafitowej umieszczonej w kwarcowej rurze. Proces przeprowadza się w wysokiej temperaturze (800-1400°C), w atmosferze gazu obojętnego. Panujące ciśnienie w środku reaktora mieści się w przedziale 200-400 Torr [37]. W czasie syntezy następuje odparowanie węgla z tarczy grafitowej i następnie osadzenie produktów węglowych na chłodzonych kolektorach umieszczonych na wyjściu pieca. Właściwości syntezowanych nanorurek węglowych silnie zależą od wielu parametrów, m.in. właściwości lasera, składu tarczy grafitowej, temperatury i ciśnienia panujących w komorze, ciśnienia, a także rodzaju gazu omywającego w komorze [38]. Chrzanowska i inni zbadali wpływ długości fali lasera na wydajność syntezy SWCNTs za pomocą podwójnego impulsu lasera Nd:YAG, pracującego przy długości fali 355 lub 1064 nm. Autorzy pracy odkryli, że właściwości syntezowanych CNTs w znacznie większym stopniu zależą od fluencji lasera, a synteza SWCNTs jest faworyzowana przy węższej fluencji promieniowania laserowego UV [39]. Autorzy innej pracy zsyntezowali MWCNTs przy użyciu tarczy grafitowej zanurzonej w wodzie w procesie pulsacyjnej ablacji laserowej przy różnych długościach fal (532 i 1064 nm). Synteza odbyła się bez użycia katalizatora [40].

3.3. Metoda chemicznego osadzenia z fazy gazowej (CVD)

W ostatnim czasie metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej jest najczęściej używaną metodą syntezy różnych produktów nanowęglowych, w tym proszków, włókien oraz monolitycznych półprzewodnikowych elementów elektronicznych. Metoda CVD jest uważana za nieskomplikowaną i elastyczną technologię stosowaną w syntezie CNTs w porównaniu z wyładowaniem łukowym i ablacją laserową. Istnieje wiele wariantów syntezy CVD, m.in.: chemiczne osadzenie z fazy gazowej ze wspomaganie plazmowym (PEDCVD), ze wspomaganie mikrofalowym (MPECVD), falami radiowymi (RF-CVD), tlenem, wodą czy też z ruchomym złożem katalizatora (FCCVD) [41-44]. Główne zalety procesu CVD to łatwa kontrola, wysoka wydajność, mała ilość zanieczyszczeń i niski koszt produkcji CNTs oraz stosunkowo niska temperatura pracy – poniżej 1200°C [45]. Wybór katalizatora jest jednym z najważniejszych parametrów wpływających na wzrost i morfologię CNTs. Za skuteczne katalizatory uważane są metale przejściowe w postaci nanocząstek: Pt, Fe, Pd, Mn [46-48]. Na poniższym rysunku przedstawiono schemat aparatury do syntezy CNTs za pomocą metody CVD.

Najpierw katalizator wprowadza się do ceramicznej lub kwarcowej łożki, którą umieszcza się w kwarcowej rurce i ogrzewa do odpowiedniej temperatury (500-1200°C) [49]. Następnie przez złożone katalizatora przepuszczana jest mieszanina reakcyjna zawierająca źródło węgla, np. metan, acetylen, ksylen, tlenek węgla oraz strumień gazu obojętnego (azot, argon) [50-51]. Po rozkładzie prekursora węglowego generowane są atomy węgla, a CNTs rosną na cząstce katalizatora i osadzają się w postaci cienkiej warstwy na powierzchni rury kwarcowej lub kwarcowej płytki umieszczonej w reaktorze. Na koniec piec jest schładzany do temperatury pokojowej, a CNTs są zbierane ze ścian reaktora [52].



Rys. 5. Schemat syntezy CNTs za pomocą metody CVD [53]

Fig. 5. Scheme of CNTs synthesis using the CVD method [53]

Morfologia i wydajność nanorurek węglowych otrzymywanych metodą CVD są kontrolowane przez różne parametry, takie jak źródło węgla, rodzaj katalizatora, przepływ gazu, temperatura w strefie ogrzewania oraz czas syntezy [54-56]. Ostatnio pojawiły się doniesienia, że węglowodory nie są jedynym źródłem syntezy CNTs. Bhongade i współautorzy poinformowali o syntezie MWCNT przy użyciu zużytych tonerów w proszku jako źródła węgla metodą CVD, a następnie potwierdzili, że zużyty toner jest dobrym źródłem węgla do syntezy CNTs [57].

4. Podsumowanie

Nanorurki węglowe należą do ciekawych materiałów wykazujących różnorodne właściwości w zależności od budowy i morfologii. Ich synteza jest kluczowym elementem badań CNTs. Istnieje wiele różnych technik syntezy CNTs. W tej pracy dokonano porównania różnych metod syntezy CNTs. Nanorurki węglowe (jedno- i wielościenne) są wytwarzane trzema głównymi

technikami: wyładowaniem łukowym, ablacją laserową i osadzaniem chemicznym z fazy gazowej. Nanorurki węglowe z wyładowania łukowego często pokryte są węglem amorficznym, który zawiera cząstki metaliczne. Wydajność nanorurek węglowych z wyładowania łukowego jest bardzo wysoka, podczas gdy przy ablacji laserowej wydajność jest znacznie wyższa, ale ilości otrzymywanych nanomateriałów są niewielkie. Dzięki metodzie ablacji laserowej nanorurki węglowe są bardzo czyste, tj. mniej pokryte węglem amorficznym. Wydajność i kształt nanorurek węglowych wytworzonych metodą ablacji laserowej zależą od mniejszej liczby parametrów niż w przypadku nanorurek otrzymanych metodą wyładowań łukowych. Katalityczna CVD jest niezwykle wszechstronną techniką wytwarzania CNTs. Jedną z głównych zalet podejścia CVD jest to, że CNTs można wytwarzać w sposób ciągły, co może stanowić bardzo dobry sposób na syntezę dużych ilości CNTs we względnie kontrolowanych warunkach.

Bibliografia

1. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 1991, 354, 56.
2. S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, C. Dekker, Individual Single-Wall Carbon Nanotubes as Quantum Wires, *Nature*, 1997, 386, 474-477.
3. W.J. Chen, IL Chang, A Thermal Transport Study of Branched Carbon Nanotubes with Cross and T-Junctions, *Appl. Sci.* 2021, 11, 5933.
4. X. Wan, J.Dong, D. Y. Xing, Optical properties of carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, 1998, 11, 58.
5. J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N.H. Thomson, A.J. Kulik, L. Forró, W. Benoit, L. Zuppiroli, Mechanical properties of carbon nanotubes, *Appl. Phys. A*, 1999, 69, 255–260.
6. M. Meyyappan, *Carbon Nanotubes. Science and Applications*, CRC Press LLC, Boca Raton, 2005.
7. A. Sam, V. Prasad K., S.P. Sathian, Water flow in carbon nanotubes: the role of tube chirality, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21, 6566-6573.
8. I. Muhammad, M. Awang, O. Mamat, K. Zilati, K. Shaari, Estimating Young's Modulus of Single-Walled Zirconia Nanotubes Using Nonlinear Finite Element Modeling, *Journal of Nanomaterials*, 2015, 8.
9. <https://get.tuball.com/pages/single-walled-carbon-nanotubes>
10. S. Abdalla, F. Al-Marzouki, A.A. Al-Ghamdi, A. Abdel-Daiem, Different Technical Applications of Carbon Nanotubes, *Nanoscale Res. Lett.*, 2015, 10, 358.
11. M.F. Yu, B.S. Files, S. Arepalli, R.S. Ruoff, Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and Their Mechanical Properties, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84, 5552-5555.

12. M.F.L. De Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, A.J. Hart, Carbon nanotubes: present and future commercial applications, *Science*, 2013, 339 (6119), 535–53.
13. H. He, L.A. Pham-Huy, P. Dramou, D. Xiao, P. Zuo, C. Pham-Huy., Carbon Nanotubes: Applications in Pharmacy and Medicine, *Biomed Res. Int.*, 2013, 578290.
14. E.G. Rakov, I.V. Baronin, I.V. Anoshkin, Carbon nanotubes for catalytic applications, *Catal. Ind.*, 2010, 2, 26-28.
15. G. Rahman, Z. Najaf, A. Mehmood, S. Bilal, A. ul Haq Ali Shah, S.A. Mian, G. Ali. An Overview of the Recent Progress in the Synthesis and Applications of Carbon Nanotubes. *Journal of Carbon Research*, 2019, 5, 3.
16. H.-E. Park, Y.-S. Jang, T.-S. Bae, M.-H. Lee, Biocompatibility Characteristics of Titanium Coated with Multi Walled Carbon Nanotubes–Hydroxyapatite Nanocomposites, *Materials*, 2019, 12, 224.
17. C. Luo, H. Xie, Q. Wang, G. Luo, C. Liu, A Review of the Application and Performance of Carbon Nanotubes in Fuel Cells, *J. Nanomater*, 2015, 7, 1-10.
18. H.-M. Cheng, Q.-H. Yang, C. Liu, Hydrogen storage in carbon nanotubes, *Carbon*, 2001, 39, 1447-1454.
19. L.F. Aval, M. Ghoranneviss, G.B. Pour, High-performance supercapacitors based on the carbon nanotubes, graphene and graphite nanoparticles electrodes, *Heliyon*, 2018, 4, 00862.
20. P. Avouris, Molecular Electronics with Carbon. Nanotubes. *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35, 1026-1034.
21. P. Avouris, M. Freitag, V. Perebeinos, Carbon-nanotube photonics and optoelectronics, *Nat. Photon*, 2008, 2, 341-350.
22. M. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly, R.S. Ruoff, Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load, *Science*, 2000, 287 (5453): 637-640.
23. P.G. Collins, P. Avouris, Nanotubes for Electronics, *Scientific American*, 2000, 283 (6): 62-69.
24. M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature*, 1996, 381 (6584): 678-680.
25. H. Pal, V. Sharma. Thermal conductivity of carbon nanotube–silver composite, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25, 154-161.
26. N. Arora, N.N. Sharma, Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review, *Diam. Relat. Mater.*, 2014, 50, 135-150.
27. D. Janas, Perfectly imperfect: a review of chemical tools for exciton engineering in single-walled carbon nanotubes, *Materials Horizons*, 2020, 7 (11), 2860-2881.

28. D. He, T. Zhao, Y. Liu, J. Zhu, G. Yu, L. Ge, The effect of electric current on the synthesis of single-walled carbon nanotubes by temperature controlled arc discharge. *Diamond & Related Materials*, 2007, 16, 1722-1726.
29. N. Mubarak, E. Abdullah, N. Jayakumar, J. Sahu, An overview on methods for the production of carbon nanotubes, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(4), 1186-1197.
30. I.-Y. Jeon, D. Chang, N. Kumar, J.-B. Baek, Functionalization of Carbon Nanotubes, *Carbon nanotubes-polymer nanocomposites*, Intech, 2011, 91-110.
31. A. Hosseini, M. Allahyari, S. Besheli, Synthesis of carbon nanotubes, nano fibers and nano union by electric arc discharge method using nacl accuse as solution and Fe and Ni particles and catalysts, *International Journal of Science, Environment and Technology*, 2012, 1(3), 217-229.
32. K. H. Maria and T. Mieno, Synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-frequency bipolar pulsed arc discharge method, *Vacuum*, 2015, 113, 11-18.
33. N. Saifuddin, A. Raziah, A. Junizah, Carbon nanotubes: a review on structure and their interaction with proteins, *J. Chem*, 2013, 18.
34. R. Das, Z. Shahnava, Md.E. Ali, M.M. Islam, S.B.A. Hamid. Can We Optimize Arc Discharge and Laser Ablation for Well-Controlled Carbon Nanotube Synthesis? *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11, 510.
35. https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-CNT-formation-progress-by-laser-ablation-method_fig2_333854738
36. A. Szabó, C. Perri, A. Csató, G. Giordano, D. Vuono, J. B. Nagy, Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials, *Materials*, 2010, 3(5), 3092-3140.
37. Á. Kukovecz, G. Kozma, Z. Kónya, Multi-Walled Carbon Nanotube, *Springer handbook of nanomaterials*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2013, 147-188.
38. J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka et al.: Chemical Vapour Depositions for Carbon Nanotubes Synthesis, *Carbon Nanotubes: Synthesis and Properties*, Nova Publisher, 2011, 21(40), vol. 21, 15872-15884.
39. J. Chrzanowska, J. Hoffman, A. Małolepszy et al., Synthesis of carbon nanotubes by the laser ablation method: Effect of laser wavelength, *Physica Status Solidi B*, 2015, 252(8), 1860-1867.
40. R.A. Ismail, M.H. Mohsin, A.K. Ali, K.I. Hassoon, S. Erten-Ela: Preparation and characterization of carbon nanotubes by pulsed laser ablation in water for optoelectronic application, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2020, 119, 113997.
41. C.-C. Chiu, M. Yoshimura, K. Ueda, Synthesis of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition, *Diamond and Related Materials*, 2008, 17 (4-5), 611-614.

42. Y. Xu, E. Dervishi, A.R. Biris, A.S. Biris, Chirality-enriched semiconducting carbon nanotubes synthesized on high surface area MgO-supported catalyst, *Materials Letters*, 2011, 65(12), 1878-1881.
43. S.P. Patole, P.S. Alegaonkar, H.-C. Lee, Optimization of Water Assisted Chemical Vapor Deposition Parameters for Super Growth of Carbon Nanotubes, *Carbon*, 2008, 14(46), 1987-1993.
44. I. Ismail, J.M. Yusof, M.A. Nong, *Synthesis, Technology and Applications of Carbon Nanomaterials*, Elsevier, 2019, 61-76.
45. V. Shanov, Y.-H. Yun, and M. Schulz, Synthesis and characterization of carbon nanotube materials, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 2006, 41(4), 377-390.
46. T. Maruyama, H. Kondo, R. Ghosh et al., Single-walled carbon nanotube synthesis using Pt catalysts under low ethanol pressure via cold-wall chemical vapor deposition in high vacuum, *Carbon*, 2016, 96, 6-13.
47. M. Monthieux, H. Allouche, R. L. Jacobsen, Chemical vapour deposition of pyrolytic carbon on carbon nanotubes: Part 3: Growth mechanisms, *Carbon*, 2006, 44(15), 3183-3194.
48. S. Esconjauregui, C.M. Whelan, K. Maex, The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies, *Carbon*, 2009, 47(3), 659-669.
49. M.I. Ionescu, Y. Zhang, R. Li, X. Sun, H. Abou-Rachid, L. S. Lussier, Hydrogen-free spray pyrolysis chemical vapor deposition method for the carbon nanotube growth: parametric studies, *Applied Surface Science*, 2011, 257(15), 6843-6849.
50. M. Escobar, M.S. Moreno, R.J. Candal, M.C. Marchi, A. Caso, P.I. Polosecki, G.H. Rubiolo, S. Goyanes. Synthesis of carbon nanotubes by CVD: Effect of acetylene pressure on nanotubes characteristics, *Applied Surface Science*, 2007, 254, 251-256.
51. L. Camilli, M. Scarselli, S. Del Gobbo et al. The synthesis and characterization of carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition using a stainless-steel catalyst, *Carbon*, 2011, 49(10), 3307-3315.
52. R. Bhatia, V. Prasad, Synthesis of multiwall carbon nanotubes by chemical vapor deposition of ferrocene alone, *Solid State Communications*, 2010, 150 (7-8) 311-315.
53. https://www.researchgate.net/publication/334610124_Enhancing_Liquid_Phase_Exfoliation_of_Graphene_in_Organic_Solvents_with_Additives/figures?lo=1
54. G. Allaedini, S. M. Tasirin, P. Aminayi, Synthesis of CNTs via chemical vapor deposition of carbon dioxide as a carbon source in the presence of NiMgO, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 647, 809-814.
55. M. Golshadi, J. Maita, D. Lanza, M. Zeiger, V. Presser, M.G. Schrlau, Effects of Synthesis Parameters on Carbon Nanotubes Manufactured by Template-Based Chemical Vapor Deposition, *Carbon*, 2015, 80, 28-39.

56. J.-M. Feng, R. Wang, Y.-L. Li et al., One-step fabrication of high-quality double-walled carbon nanotube thin films by a chemical vapor deposition process, *Carbon*, 2010, 48(13), 3817-3824.
57. T. Bhongade, D. Gogaram, M. Gautam, R.P. Vijayakumar, Synthesis of MWCNTs using waste toner powder as carbon source by Chemical Vapor Deposition method, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 2019, 27(11), 864-872.

BUDOWA I SYNTEZA NANORUREK WĘGLOWYCH

Streszczenie

Nanorurki węglowe cieszą się dużym zainteresowaniem w szybko rozwijającej się dziedzinie nanonauki i nanotechnologii ze względu na ich wyjątkowe właściwości i wysoki potencjał zastosowań. W pracy omówiono budowę, właściwości oraz potencjalne zastosowania tych nanostruktur węglowych. Porównano różne metody syntezy nanorurek węglowych, m.in. ablację laserową, wyładowanie łukowe oraz chemiczne osadzenie z fazy gazowej, ze wskazaniem ich zalet oraz wad.

Słowa kluczowe: nanorurki węglowe, synteza, CVD, ablacja laserowa, wyładowanie łukowe.

STRUCTURE AND SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES

Abstract

Carbon nanotubes are becoming very popular in the nanoscience and in nanotechnology due to its extra ordinary properties and potential uses. In this work, we have explained the structure, properties, and application of this interesting materials. We have compared different synthesis techniques: laser ablation, arc discharge and chemical vapour deposition and summarized their advantages and disadvantages.

Keywords: carbon nanotubes, synthesis, CVD, laser ablation, arc discharge.

Aleksandra LONT¹, Tomasz POLOCZEK², Adrian LONT³

NAPAWANIE LASEROWE POWŁOK KOMPOZYTOWYCH NA OSNOWIE STOPU INCONEL 625 WZMACNIANYCH CZĄSTKAMI TIC

1. Wprowadzenie

Badania nad wytwarzaniem warstw wierzchnich i powłok o strukturze kompozytowej są w ostatnich latach stale prowadzone ze względu na rosnące zapotrzebowanie przemysłu na materiały i technologie umożliwiające poprawę odporności na zużycie powierzchni części maszyn. Oddziaływanie mechanizmów zużycia powierzchni materiałów podczas eksploatacji maszyn jest często związane z pojawianiem się awarii i koniecznością regeneracji lub wymiany części, co wpływa na podniesienie kosztów eksploatacji oraz niepożądany przestój pracy urządzeń. Ponieważ niejednokrotnie poza oddziaływaniem na powierzchnie materiałów mechanizmów zużycia powierzchni pracują one w różnych warunkach, np. w środowiskach korozyjnych, w podwyższonych lub obniżonych temperaturach, występuje konieczność doboru materiału, który poza odpornością na zużycie będzie wykazywał odpowiednie właściwości, np. odporność na korozję. Wszystkie te wymagania należy zatem rozpatrzyć podczas projektowania powłoki kompozytowej [1-3].

Nadstopy na osnowie niklu są materiałami wykazującymi wiele korzystnych właściwości, do których zalicza się wysokie właściwości mechaniczne i wytrzymałość zmęczeniową, właściwości plastyczne, odporność na korozję wysokotemperaturową i na oddziaływanie agresywnych środowisk. Z tego względu stopy te są chętnie stosowane w wielu gałęziach przemysłu (np. w przemyśle, chemicznym i energetycznym). Stopy te stosowane są również w postaci powłok wytwarzanych na powierzchni innych materiałów,

¹ Aleksandra.Lont@polsl.pl, Katedra Spawalnictwa, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://polsl.pl/rmt5>.

² Tomasz.Poloczek@polsl.pl, Katedra Spawalnictwa, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://polsl.pl/rmt5>.

³ Adrian.Lont@is.lukasiewicz.gov.pl, Grupa Badawcza NDT, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Spawalnictwa, <http://is.gliwice.pl/>.

w celu poprawy ich odporności na korozję, jednak nie wykazują one wysokiej odporności na zużycie powierzchni, co ogranicza ich zastosowanie, w przypadku gdy wymagania obejmują zarówno odporność na korozję, jak i na zużycie powierzchni. W celu poprawy odporności na zużycie możliwe jest wytworzenie powłok kompozytowych na osnowie nadstopów niklu wzmocnionych np. węglnikami wolframu, chromu, wanadu czy tytanu [4-6]. Biorąc pod uwagę właściwości nadstopów niklu, uzasadnion jest dobór materiału cząstek wzmocniających, który zapewni wysokie właściwości użytkowe powłok zarówno w niskich, jak i w podwyższonych temperaturach. Jednym z takich materiałów jest węglík tytanu, który cechuje się nie tylko wysoką twardością i wpływa korzystnie na poprawę odporności na zużycie powierzchni, ale charakteryzuje się też wysoką temperaturą topnienia i stabilnością w wysokich temperaturach [7,8].

Niniejsze badania miały na celu określenie wpływu parametrów procesu napawania laserowego powłok kompozytowych na osnowie stopu Inconel 625 wzmocnianych metodą *ex situ* cząstkami TiC na ich makrostrukturę i mikrostrukturę, twardość oraz odporność na zużycie erozyjne.

2. Materiały i metodyka badań

W celu realizacji badań przeprowadzono proces napawania laserowego powłok metalicznych i kompozytowych na materiale podłoża, którym była blacha ze stali S355JR o grubości 10 mm. Powierzchnia materiału podłoża przed przeprowadzeniem procesu napawania laserowego była szlifowana oraz oczyszczona alkoholem etylowym. W procesie napawania laserowego jako materiał powłokowy zastosowano czysty proszek stopu Inconel 625 (Oerlikon MetcoClad 625) oraz jego mieszaniny z cząstkami TiC (GoodFellow TI546030/2) o udziale objętościowym 10, 20 i 40%. Wszystkie proszki przed procesem napawania poddano suszeniu w temperaturze 50°C przez godzinę w celu usunięcia wilgoci. Składy chemiczne materiału podłoża oraz proszku MetcoClad 625 przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Skład chemiczny materiałów wykorzystanych do badań

Materiał	Skład chemiczny, %wag.											
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Al	Cu	Fe
S355JR	0,2	1,5	0,2-0,5	max 0,04	max 0,04	max 0,3	max 0,3	-	-	max 0,02	max 0,02	reszta
Oerlikon MetcoClad 625	-	-	-	-	-	20,0-23,0	58,0-63,0	8,0-10,0	3,0-5,0	-	-	max 5,0

Źródło: [9, 10]

Proces napawania laserowego przeprowadzono na stanowisku wyposażonym w laser dyskowy TRUMPF Trudisk 3302, sterowany numerycznie układ pozycjonowania głowicy lasera oraz materiału podłoża, oraz grawitacyjny podajnik proszku. W celu przeprowadzenia procesu napawania laserowego wiązka o średnicy 200 μm została rozogniskowana poprzez uniesienie głowicy 30 mm powyżej ogniska. W procesie zastosowano argon jako gaz osłonowy i transportujący proszek, odpowiednio stosując natężenia przepływu 10 l/min oraz 3 l/min. Parametry procesu napawania laserowego (tab. 2) dobrano na podstawie wstępnych badań napoin jednościegowych. W celu realizacji badań wytworzono napoiny wielościegowe z zakładką 40%. Proces prowadzony był bez podgrzewania wstępnego, a temperatura międzycięgowa nie przekraczała 30°C.

Tabela 2

Parametry procesu napawania laserowego

Oznaczenie	Udział objętościowy TiC w mieszaninie proszków, %obj.	Moc wiązki lasera, W	Prędkość, m/min	Natężenie podawania proszku, g/mm*
M1	0	2100	0,25	0,04
M2	0			0,05
K1	10			0,04
K2	10			0,05
K3	20			0,04
K4	20			0,05
K5	40			0,04
K6	40			0,05
* Jednostka natężenia podawania proszku oznacza masę proszku w gramach wprowadzoną 1 mm ściegu napawanego				

Źródło: [opracowanie własne]

Wytworzone powłoki metaliczne i kompozytowe poddano następnie badaniom penetracyjnym w celu wykrycia nieciągłości powierzchniowych. Badania te przeprowadzono z wykorzystaniem techniki barwnej, z zastosowaniem penetrantu MR 68 NF, wywoływacza MR 70 oraz zmywacza MR 79. Obserwacje makrostruktury, mikrostruktury oraz analizę składu chemicznego EDS przeprowadzono na skaningowym mikroskopie elektronowym Phenom World PRO. Do trawienia złądów metalograficznych zastosowano czteroskładnikowy odczynnik nr 89, według normy ASTM E 407-99. Analiza składu fazowego XRD przeprowadzona została na dyfraktometrze Malvern PANalytical X'Pert PRO z zastosowaniem lampy z anodą kobaltową. W ramach analizy makrostruktury dokonano obliczeń udziału materiału podłoża w napoinie (1) z zastosowaniem oprogramowania AutoCAD 2018 oraz udziału

objętościowego cząstek wzmacniających z wykorzystaniem oprogramowanie Image-Pro Plus.

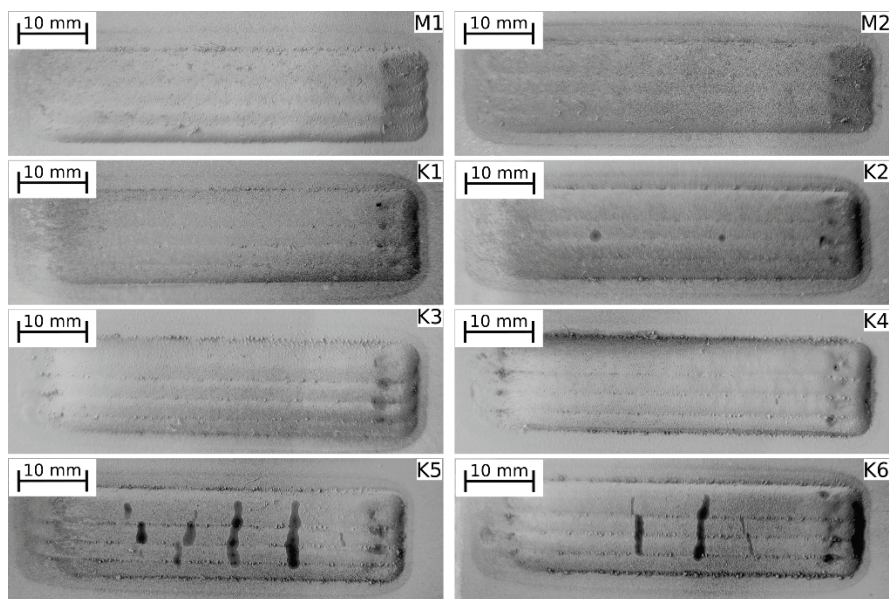
$$U = \frac{F_{BM}}{F_{BM+RA}} \quad (1)$$

gdzie: F_{BM} – pole powierzchni przekroju poprzecznego wtopienia w materiał podłoża, RA – pole powierzchni przekroju poprzecznego powłoki.

Badania właściwości użytkowych powłok obejmowały pomiary mikrotwardości metodą Vickersa przy obciążeniu 200 g i czasie penetracji węgelnika 12 s. Przeprowadzono pomiary w trzech liniach pomiarowych w kierunku horyzontalnym, w poprzek kolejnych ściegów (odległość między punktami pomiarowymi wynosiła 0,5 mm) oraz w trzech liniach pomiarowych w kierunku wertykalnym, w osi jednego ściegu (odległość między punktami pomiarowymi wynosiła 0,1 mm). Przeprowadzono ponadto badania odporności powłok na zużycie erozyjne na stanowisku zgodnym z normą ASTM G76-04. Badania te przeprowadzono pod kątem padania erodenta 30° i 90°. Jako materiał erodenta zastosowano cząstki Al_2O_3 o średnicy 50 μm w strumieniu sprężonego powietrza, które osiągały prędkość 70 m/s. Natężenie podawania erodenta w procesie wyniosło 2 g/min. Czas trwania badania wyniósł 10 minut; dla każdej próbki i każdego kąta padania erodenta przeprowadzono po 3 badania. W wyniku badań parametr szybkości erozji obliczono jako stosunek ubytku masowego do czasu trwania badania. Kratery po badaniach odporności na zużycie erozyjne zostały poddane obserwacjom na skaningowym mikroskopie elektronowym ZEISS SUPRA 35 w celu określenia mechanizmu zużycia erozyjnego.

3. Wyniki badań

Zdjęcie powierzchni powłok po badaniach penetracyjnych przedstawiono na rysunku 1. W przypadku powłok metalicznych M1 i M2 oraz kompozytowych K1-K4 wskazania widoczne na powierzchniach zakwalifikowano jako pozorne, zatem w przypadku tych napoin nie stwierdzono występowania nieciągłości powierzchniowych. Na powierzchniach powłok K5 i K6 stwierdzono występowanie wskazań liniowych. Wystąpienie pęknięć na powierzchni tych powłok spowodowane jest ich wyższą kruchością od pozostałych, ponieważ w procesie ich wytwarzania zastosowano proszek o najwyższym udziale węglików tytanu. Wynika stąd, że zwiększony udział fazy wzmacniającej może negatywnie wpływać na pękanie powłok kompozytowych napawanych laserowo.

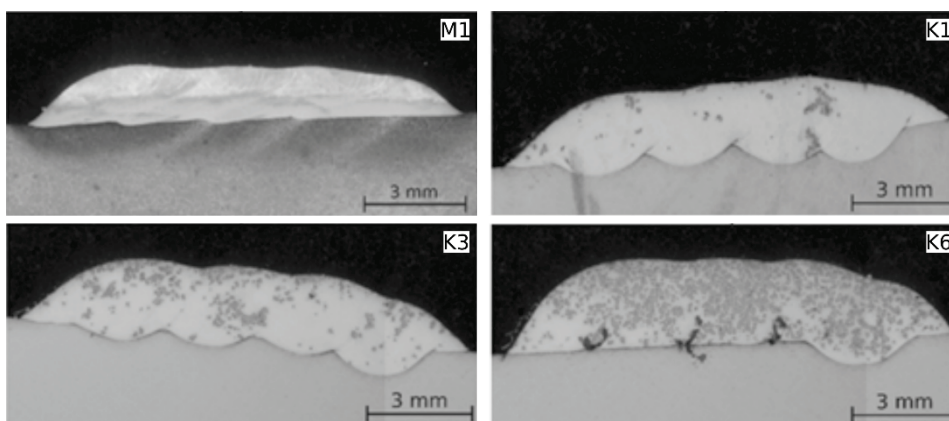


Rys. 1. Wyniki badań penetracyjnych, oznaczenia próbek wg tab. 2

Fig. 1. Penetrant test results, specimen designations according to tab. 2

Zdjęcia makrostrukturalne przykładowych powłok napawanych laserowo przedstawiono na rysunku 2. W tabeli 3 zestawiono wyniki pomiarów grubości powłok, udziału metalu podłoża w napoinach oraz udziału objętościowego cząstek TiC. Obserwacje makrostruktur wytworzonych powłok wykazały, że przy zastosowaniu wyższego parametru natężenia podawania proszku wtopienie w materiał podłoża było niższe i w przypadku powłok K4 i K6 zaobserwowano lokalne przyklejenia. Jednorodność wytworzonych powłok rosła wraz ze wzrostem udziału cząstek TiC. W przypadku zastosowania mieszanin proszku zawierających 10% i 20% węglików tytanu zaobserwowano tendencję do gromadzenia się skupisk fazy wzmacniającej w górnej części powłoki, co jest związane z niższą gęstością węglika tytanu w porównaniu ze stopem Inconel 625. Wyniki przeprowadzonych pomiarów wykazały, że przez zwiększenie parametru natężenia podawania proszku podczas procesu napawania laserowego doszło do wzrostu grubości powłok oraz do zmniejszenia udziału materiału podłoża w napoinie. Obliczone wartości udziałów objętościowych cząstek TiC w powłokach są każdorazowo niższe od udziałów objętościowych węglików w mieszaninach proszków stosowanych w procesie napawania. Wynika to z faktu uzyskania przetopienia materiału podłoża i zwiększenia objętości materiału powłokowego. Potwierdzają to wyniki wyższego udziału objętościowego TiC w powłokach, w których udział materiału podłoża w napoinie był niższy. Wzrost udziału objętościowego cząstek TiC w proszku zastosowanym w procesie napawania laserowego, przy stałych parametrach, wpłynął na nieznaczny wzrost grubości powłok oraz, w przypadku powłok kompozytowych, na zmniejszenie udziału metalu podłoża w napoinie

(w tym przypadku jednak najmniejszym udziałem materiału podłoża w napoinie cechowały się powłoki metaliczne). W porównaniu z powłokami metalicznymi, w przypadku powłok kompozytowych za zwiększenie wtopienia w materiał podłoża może odpowiadać wyższy poziom absorpcji promieniowania laserowego na skutek występowania węglików tytanu. Z kolei zmniejszenie wtopienia wraz ze wzrostem udziału węglików tytanu w proszku może być związane z hamowaniem mechanizmu konwekcji.



Rys. 2. Zdjęcia makrostruktur powłok napawanych laserowo, oznaczenia wg tab. 2
Fig. 2. Macrostructures of laser clads, designations according to tab. 2

Tabela 3

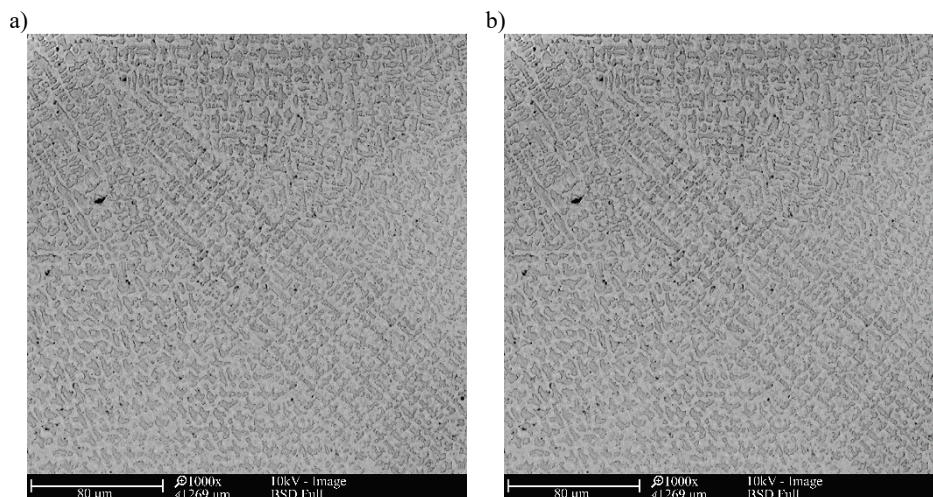
Parametry procesu napawania laserowego

Oznaczenie wg tab. 2	Grubość powłoki, mm	Udział objętościowy TiC w powłoce, %obj.	Udział materiału podłoża w napoinie, %obj.
M1	1,6	-	3,3
M2	2,1	-	2,1
K1	1,7	8,8	25,5
K2	2,1	9,8	12,6
K3	1,8	18,3	17,5
K4	2,2	19,6	9,8
K5	1,9	38,6	14,6
K6	2,3	39,7	7,5

Źródło: [opracowanie własne]

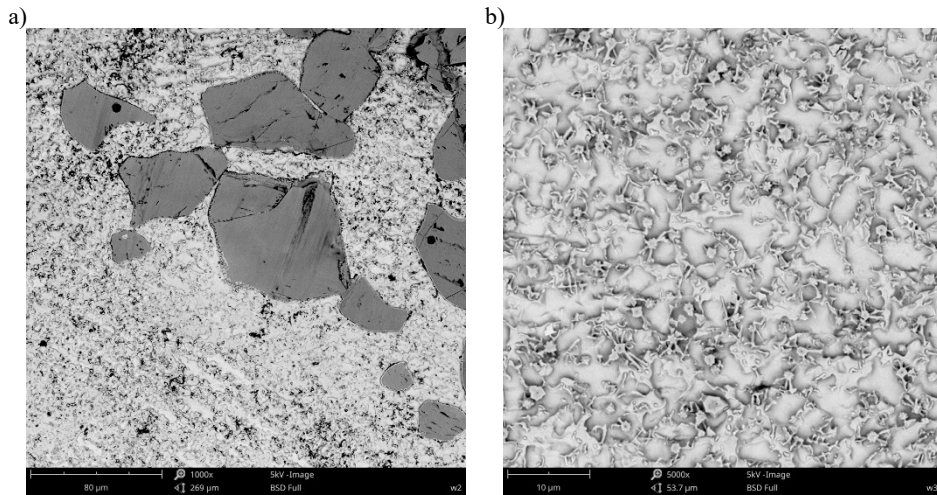
Mikrostruktura powłok metalicznych przedstawiona została na rysunku 3, a na rysunku 4 zaprezentowano zdjęcie mikrostruktury powłok kompozytowych. W strukturze powłok metalicznych zaobserwowano dendryty austenitu, podczas

gdy w strukturze powłok kompozytowych stwierdzono występowanie w osnowie austenitycznej, dendrytycznej cząstek węglików tytanu oraz drobnych kubicznych i eutektycznych faz wtórnych. Rentgenowska analiza fazowa (rys. 5) wykazała występowanie w strukturze powłok kompozytowych austenitu i węglików tytanu. Analiza składu chemicznego EDS (rys. 6) faz wtórnych wykazała, że są one bogate w niob, molibden, tytan oraz węgiel. Ze względu na fakt, iż w składzie chemicznym stopu Inconel 625 nie występuje węgiel oraz tytan, można założyć, że wydzielenie tych faz spowodowane jest wcześniejszym częściowym rozpuszczeniem wprowadzonych w procesie węglików tytanu w jeziorce ciekłego metalu i wzbogaceniem cieczy w węgiel oraz tytan. W obszarze międzyściegowym (rys. 7) zaobserwowano ponadto występowanie większych kubicznych i dendrytycznych faz wtórnych narastających od powierzchni wprowadzonych węglików tytanu, które są bogate w niob, molibden, tytan i węgiel (rys. 8). Ich wydzielenie również jest związane z rozpuszczeniem w jeziorce ciekłego metalu węglików tytanu, do którego dochodzi intensywniej w tym obszarze na skutek ponownego oddziaływania wiązki promieniowania laserowego podczas napawania kolejnego ściegu powłoki.



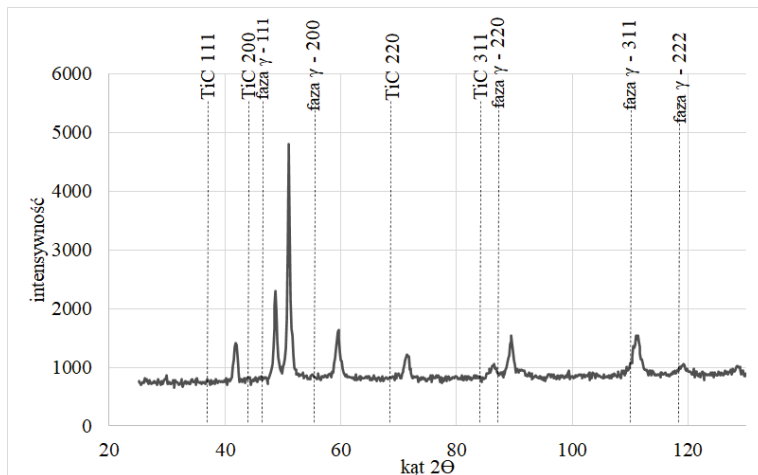
Rys. 3. Mikrostruktura powłoki metalicznej ze stopu Inconel 625 powiększenie: a) 1000x, b) 5000x

Fig. 3. Microstructure of the coating made of the Inconel 625 alloy, magnification: a) 1000x, b) 5000x



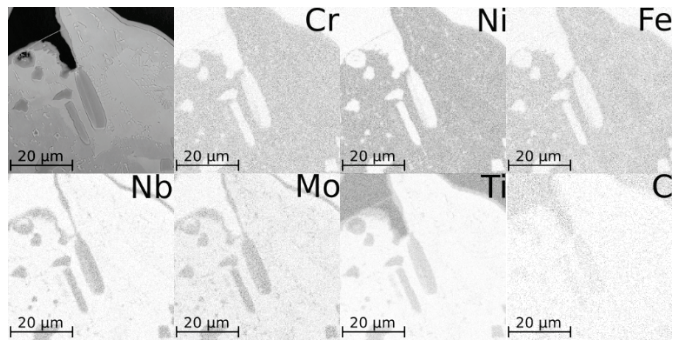
Rys. 4. Mikrostruktura powłok kompozytowych ze stopu Inconel 625 wzmocnionych TiC, powiększenie: a) 1000x, b) 5000x

Fig. 4. Microstructure of composite coatings made of Inconel 625 alloy reinforced with TiC, magnification: a) 1000x, b) 5000x

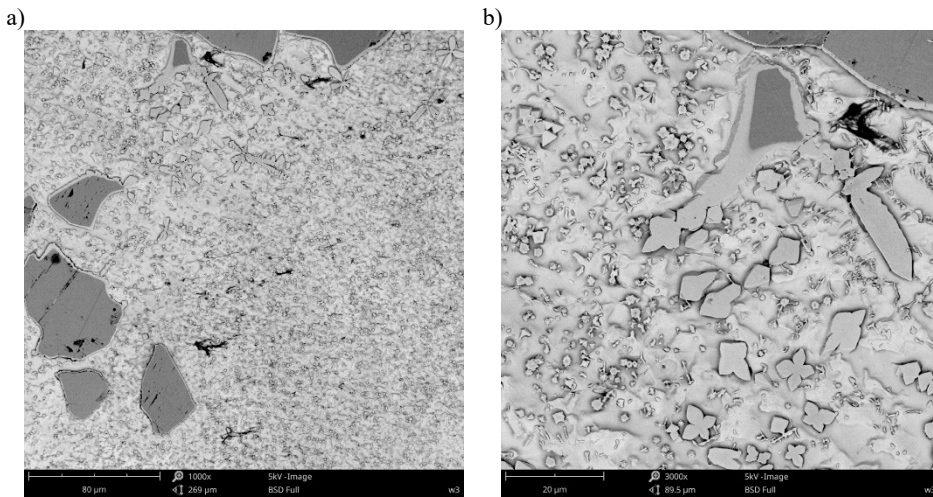


Rys. 5. Dyfraktogram rentgenowski powłoki kompozytowej K5 wg tab. 2

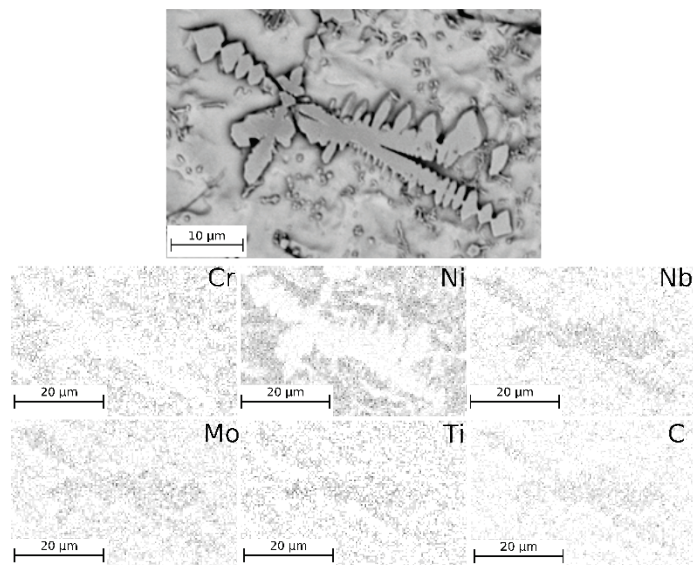
Fig. 5. X-ray diffraction pattern of the K5 composite coating, designation according to tab. 2



Rys. 6. Mapa rozkładu pierwiastków fazy wtórnej, EDS
 Fig. 6. Map distribution of secondary phases, EDS



Rys. 7. Mikrostruktura powłok kompozytowych w obszarze międzycięgowym,
 powiększenie: a) 1000x, b) 3000x
 Fig. 7. Microstructure of composite coatings in the interpass area, magnification: a) 1000x,
 b) 3000x



Rys. 8. Mapa rozkładu pierwiastków fazy wtórnej w obszarze międzyściegowym, EDS
Fig. 8. Map distribution of secondary phases in the interpass area, EDS

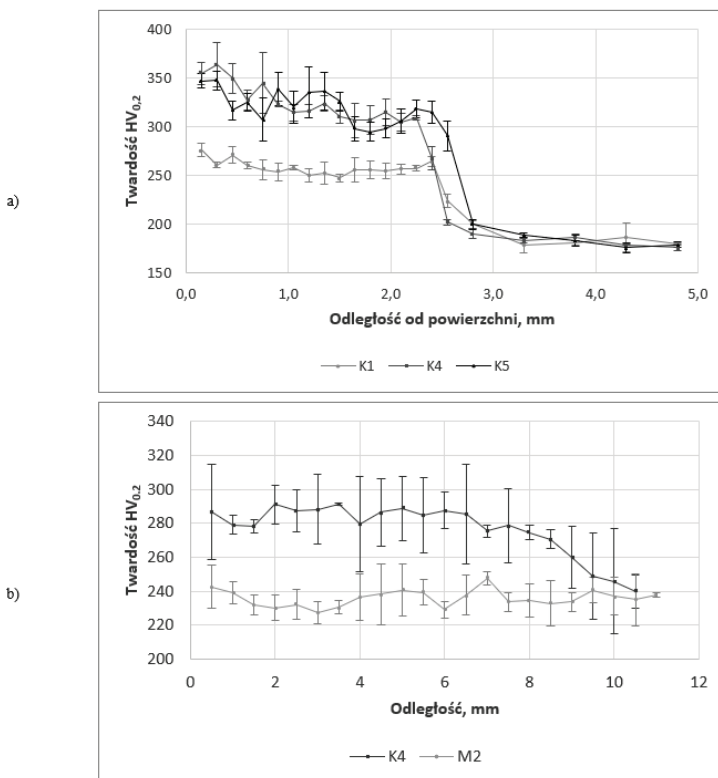
Wyniki średnie pomiarów twardości oraz szybkości erozji zestawiono w tabeli 4, a na rysunku 9 przedstawiono wykresy rozkładów twardości powłok napawanych laserowo. Średnia twardość wytworzonych powłok kompozytowych wynosi $258 \div 342 \text{ HV}_{0,2}$, natomiast metalicznych $236 \div 246 \text{ HV}_{0,2}$. Uzyskane średnie wyniki pomiarów twardości wykazały, że dodatek węglików tytanu o udziale $10 \div 40\% \text{ obj.}$ do proszku o składzie stopu Inconel 625 w procesie napawania laserowego wpłynął na wzrost twardości powłok o $5 \div 50\%$. Wzrost udziału objętościowego cząstek TiC w powłokach kompozytowych wpłynął bezpośrednio na wzrost średniej twardości. Odnotowano również, że wzrost natężenia podawania proszku o stałym składzie chemicznym w procesie napawania laserowego powłok kompozytowych wpłynął na wzrost średniej twardości, co jest bezpośrednio spowodowane przez mniejsze wtopienie i tym samym mniejszy udział materiału podłoża w napoinie. Jak wynika z rozkładu twardości w osi ściegów, twardość jest stosunkowo równomierna na grubości powłoki, natomiast odnotowano nieco wyższe jej wartości w górnej części powłoki, co jest związane z tendencją węglików TiC do gromadzenia się w tym obszarze. W obszarze linii wtopienia dochodzi do gwałtownego obniżenia twardości do wartości charakterystycznych dla materiału podłoża. Rozkład twardości w poprzek kolejnych ściegów nie wykazał wystąpienia znaczących zmian twardości w obszarach międzyściegowych, natomiast zaobserwowano jej obniżenie w pierwszym wykonywanym w procesie ściegu, w którym odnotowano również największe wtopienie.

Tabela 4

Średnie wyniki pomiarów twardości i szybkości erozji

Oznaczenie wg tab. 2	Średnia twardość, HV _{0,2}	Średnia szybkość erozji, mg/min	
		30°	90°
M1	246 ± 12	0,65 ± 0,07	0,35 ± 0,01
M2	236 ± 10	0,68 ± 0,04	0,37 ± 0,04
K1	258 ± 18	0,54 ± 0,09	0,24 ± 0,02
K2	299 ± 21	0,51 ± 0,07	0,26 ± 0,04
K3	274 ± 19	0,49 ± 0,03	0,27 ± 0,03
K4	314 ± 25	0,49 ± 0,05	0,30 ± 0,02
K5	307 ± 39	0,45 ± 0,10	0,27 ± 0,01
K6	342 ± 38	0,43 ± 0,08	0,29 ± 0,02

Źródło: [opracowanie własne]

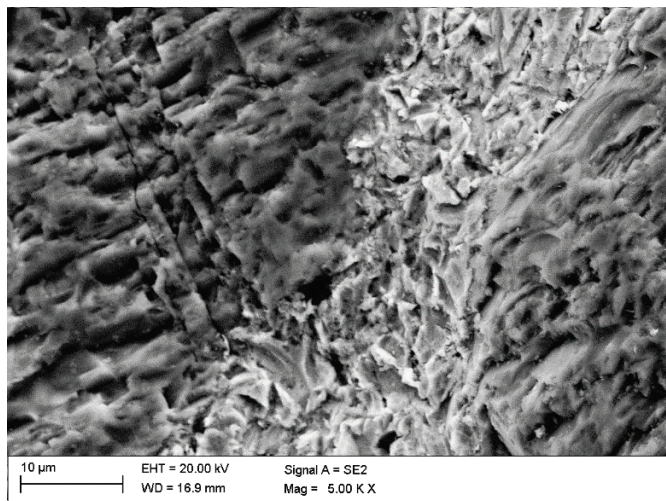


Rys. 9. Rozkłady pomiarów twardości powłok napawanych, oznaczenia wg tab. 2: a) w osi ściegu, b) w poprzek ściegów

Fig. 9. Distribution of hardness measurements of coatings, designations according to tab. 2: a) along the clad, b) across the clad, designation according to tab. 2

Wyniki badań odporności na zużycie erozyjne wykazały, że dla obu zastosowanych kątów padania erodenta, szybkość erozji była wyższa w przypadku powłok metalicznych (dla kąta 30° o $17\div 37\%$, a dla kąta 90° o $19\div 31\%$), w porównaniu z kompozytowymi, co oznacza że dodatek cząstek wzmacniających TiC wpłynął pozytywnie na poprawę odporności na erozję powłok napawanych laserowo ze stopu Inconel 625 dla kątów padania erodenta. Odnotowano również, że każdorazowo szybkości erozji uzyskane przy niższym z kątów padania erodenta były wyższe, co jest cechą charakterystyczną dla materiałów plastycznych [11]. Wyniki badań wykazały również, że wzrost udziału cząstek wzmacniających wpłynął na zmniejszenie szybkości erozji przy kącie padania erodenta 30° , podczas gdy najniższą wartość szybkości erozji przy kącie padania erodenta 90° odnotowano dla powłoki, do której wytworzenia zastosowano proszek zawierający 10% obj. cząstek TiC. Materiały kruche cechuje niższa odporność na zużycie erozyjne przy kącie padania erodenta 90° , więc również w tym przypadku odnotowano wzrost szybkości erozji wraz ze wzrostem udziału kruchej fazy wzmacniającej w powłokach napawanych laserowo.

Obserwacje kraterów po badaniach odporności na zużycie erozyjne na skaningowym mikroskopie elektronowym (rys. 10) pozwoliły na określenie mechanizmu erozji powłok kompozytowych. Wykazały one, że podczas erozji powierzchni doszło do odkształcenia plastycznego osnowy, na której powierzchni zaobserwować można drobne rowki i krater. Jednakże, w przypadku cząstek wzmacniających zaobserwowano odmienny mechanizm zużycia erozyjnego. Doszło do pęknięcia i wykruszania, również zmęczeniowego powierzchni cząstek TiC. Mechanizm zużycia erozyjnego wytworzonych powłok kompozytowych można zatem określić jako mieszany – osnowa wykazała mechanizm typowy dla materiałów plastycznych, a cząstki wzmacniające mechanizm typowy dla materiałów kruchych.



Rys. 10. Widok SEM powierzchni krateru po badania odporności na zużycie erozyjne powłoki kompozytowej

Fig. 10. SEM view of the crater surface after testing the erosive wear resistance of a composite coating.

4. Podsumowanie

Proces napawania laserowego z powodzeniem może zostać wykorzystany do wytwarzania metodą *ex situ* jednorodnych powłok o strukturze kompozytowej na osnowie stopu Inconel 625, wzmacnianych cząstkami TiC. Struktura powłok kompozytowych złożona jest z austenitycznej osnowy, wprowadzonych metodą *ex situ* cząstek TiC oraz drobnych wtórnych faz bogatych w niob, molibden, tytan i węgiel, powstałych na skutek częściowego rozpuszczenia węglików TiC w jeziorzku ciekłego metalu podczas procesu napawania laserowego. W obszarach międzyścięgowych doszło do zwiększonego zjawiska rozpuszczania cząstek TiC i wydzielania wtórnych faz o morfologii kubicznej i dendrytycznej, co jednak nie wpłynęło na pogorszenie właściwości użytkowych w tym obszarze. Wprowadzenie cząstek TiC w procesie napawania powłok ze stopu Inconel 625 wpłynęło pozytywnie na wzrost twardości oraz poprawę ich odporności na zużycie erozyjne. Mechanizm zużycia erozyjnego powłok kompozytowych jest mieszany – osnowę cechuje mechanizm typowy dla materiałów plastycznych, a cząstki wzmacniające mechanizm typowy dla materiałów kruchych.

Bibliografia

1. Janicki D., High power diode laser cladding of wear resistant metal matrix composite coatings, *Solid State Phenomena*, 199, 2013, p. 587-592.
2. Czupryński A., Flame spraying of aluminum coatings reinforced with particles of carbonaceous materials as an alternative for laser cladding technologies, *Materials*, 12, 2019, 3467.
3. Lont A., Górka J., Janicki D., Matus K., The laser alloying process of ductile cast iron surface with titanium powder in nitrogen atmosphere, *Coatings* 12(2), 2022, 227.
4. Janicki D., Laser cladding of Inconel 625-based composite coatings reinforced by porous chromium carbide particles, *Optics & Laser Technology*, 94, 2017, p. 6-14.
5. Janicki D., Musztyfaga-Staszuk M., Direct diode laser cladding of Inconel 625/WC composite coatings, *Strojnicki Vestnik-Journal of Mechanical Engineering*, 62, 2016, s. 363-372.
6. Nurminen J., Nakki J., Vuoristo P., Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(2), 2009, s. 472-478.
7. Galevsky G.V., Rudneva V.V., Garbuzova A.K., Valuev D.V., Titanium carbide: nanotechnology, properties, application, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 91, 2015, 012017.
8. Kotarska A., The laser alloying process of ductile cast iron surface with titanium, *Metals*, 11(2), 2021, 282.
9. PN-EN 10025-2:2019-11 Wyroby walcowane na gorąco ze stali konstrukcyjnych – Część 2: Warunki techniczne dostawy stali konstrukcyjnych.
10. Karta charakterystyki proszku MetcoClad 625, www.oerlikon.com
11. Stachowiak G.W., Batchelor A.W., *Engineering tribology*, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 2014.

NAPAWANIE LASEROWE POWŁOK KOMPOZYTOWYCH NA OSNOWIE STOPU INCONEL 625 WZMACNIANYCH CZĄSTKAMI TIC

Streszczenie

Artykuł przedstawia wyniki badań nad wytwarzaniem powłok o strukturze kompozytowej metodą *ex situ* w procesie napawania laserowego. W ramach realizacji pracy przeprowadzono proces napawania laserowego powłok metalicznych ze stopu Inconel 625 oraz kompozytowych na osnowie tego stopu,

wzmacnianych cząstkami TiC o udziale objętościowym 10%, 20% i 40%. Badania wytworzonych powłok obejmowały analizę makrostruktury i mikrostruktury wraz z analizą składu chemicznego EDS i rentgenowską analizą fazową. W ramach realizacji badań przeprowadzono również analizę właściwości użytkowych powłok kompozytowych: pomiary twardości metodą Vickersa oraz badania odporności na zużycie erozyjne zgodnie z normą ASTM G76-04. Wyniki badań wykazały, że proces napawania laserowego może zostać wykorzystany do wytwarzania jednorodnych powłok kompozytowych na osnowie stopu Inconel 625, wzmacnianych cząstkami TiC. Wprowadzenie cząstek wzmacniających wpłynęło pozytywnie na wzrost twardości i odporności na zużycie erozyjne powłok kompozytowych w porównaniu z metalicznymi ze stopu Inconel 625.

Słowa kluczowe: Inconel 625, napawanie laserowe, powłoki kompozytowe, zużycie erozyjne.

THE LASER CLADDING OF INCONEL 625-BASED COMPOSITE COATINGS REINFORCED BY TiC PARTICLES

Abstract

The article presents the test results in the field of production ex situ metal matrix composite coatings by laser cladding. For the research the laser cladding process of metallic Inconel 625 coatings and Inconel 625-based composite coatings reinforced by TiC particles with volume fraction of 10%, 20% and 40%. The tests of produced coatings included the macrostructure and microstructure analysis together with chemical and phase analysis. Moreover, the Vickers hardness and solid particle erosion test according to ASTM G76-04 standard were provided. The results shown that the laser cladding process can be used for the production of homogenous Inconel 625-based composite coatings reinforced by TiC particles. The addition of TiC in comparison to metallic Inconel 625 coatings had positive influence on the hardness and erosion resistance increase.

Keywords: Inconel 625, laser cladding, composite coatings, erosion wear.

Julian MALAKA¹

KOSYMULACJA JAKO ELEMENT PRZEMYSŁU 4.0 – INTEGRACJA ŚRODOWISK OBLICZENIOWYCH W TWORZENIU CYFROWYCH BLIŹNIAKÓW

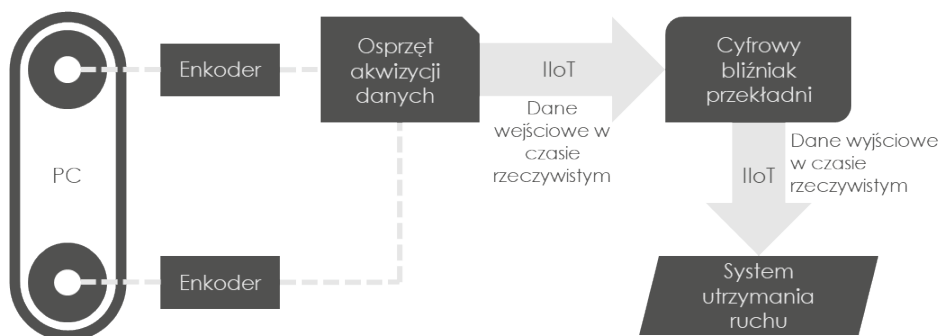
1. Wprowadzenie

Cyfrowy bliźniak jest ważnym elementem Przemysłu 4.0. Daje on wgląd w parametry produktów oraz maszyn technologicznych jeszcze przed ich wytworzeniem, jak również w trakcie ich użytkowania. Dzięki odpowiednim narzędziom możliwa jest równoległa reprezentacja w środowisku wirtualnym tego co dzieje się z danym rzeczywistym układem.

Klasyczne metody analizy działających urządzeń bazują na rejestrowaniu określonych wielkości fizycznych za pomocą czujników i przedstawianiu ich np. w formie liczbowej na wykresach. By poprawnie odczytać sygnalizowany w ten sposób stan potrzeba specjalistycznej wiedzy o charakterystyce monitorowanego procesu czy maszyny oraz nominalnych wartościach odniesienia [1, 2, 3].

Fizyczny pomiar parametrów nie jest konieczny, jeśli dysponuje się repliką numeryczną badanego układu technicznego. Jego model komputerowy może posłużyć jako rodzaj wzoru, pozwalającego obliczyć pożądane wielkości na podstawie innych danych rejestrowanych w obszarze roboczym. Całość odbywa się w trybie online, co oznacza, że symulacyjny obraz określonych procesów trafia do operatora w chwili ich rzeczywistego wystąpienia. Powstające w ten sposób informacje dzięki odpowiednim narzędziom są prezentowane np. w formie łatwo interpretowalnej wizualizacji [4].

¹ Julian.Malaka@polsl.pl, Katedra Automatyzacji Procesów Technologicznych i Zintegrowanych Systemów Wytwarzania, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rmt2/>.



Rys. 1. System przetwarzania danych w cyfrowym bliźniaku przekładni cięgnowej (PC)

Fig. 1. Data processing system in digital twin cable transmission (PC)

Symulacyjny model numeryczny zsynchronizowany z rzeczywistym obiektem – będący jego cyfrowym bliźniakiem – pozwala wyznaczać na bieżąco parametry wybranego podzespołu, gdy fizyczny dostęp do niego może być problematyczny. Taka sytuacja występuje w przypadku przekładni pasowych, które są ważnym elementem maszyn technologicznych, a ich stan warunkuje poprawny przebieg procesu wytwórczego.

1.1. Koncepcja systemu cyfrowego bliźniaka na przykładzie przekładni cięgnowej

W eksploatacji przekładni rozważanego typu niezbędne jest zachowanie sprawności pasa, który musi być regularnie sprawdzany. W standardowych układach napędowych jedynymi monitorowanymi sprzętowo parametrami są położenia kątowe kół pasowych. Pozwala to jednak identyfikować czynniki oraz następstwa działania elastycznego elementu transmisyjnego. Dzięki powszechnie stosowanym czujnikom enkoderowym wskazane wielkości można użyć w cyfrowym systemie przetwarzania. Są one wprowadzane do obliczeń numerycznych jako opis ruchu obiektów powiązanych mechanicznie z wirtualnie replikowanym komponentem. Z prawdopodobieństwem odpowiadającym jakości modelu sztucznie generowane są informacje o jego (niemierzonych) parametrach występujących w wykrytych okolicznościach. Pula dostępnych danych poszerza się przez to o symulacyjną charakterystykę reakcji analizowanej części na wymuszenia sterowane sygnałami z układu pomiarowego. Użytkownik na bieżąco otrzymuje takie informacje jak deformacja wybranego odcinka pasa oraz towarzyszące jej siły wewnętrzne. Są one istotne w diagnostyce, a – dzięki cyfrowemu bliźniakowi – pozyskać je można bez konieczności ich pomiaru. Opisany system przedstawiono schematycznie na rys. 1.



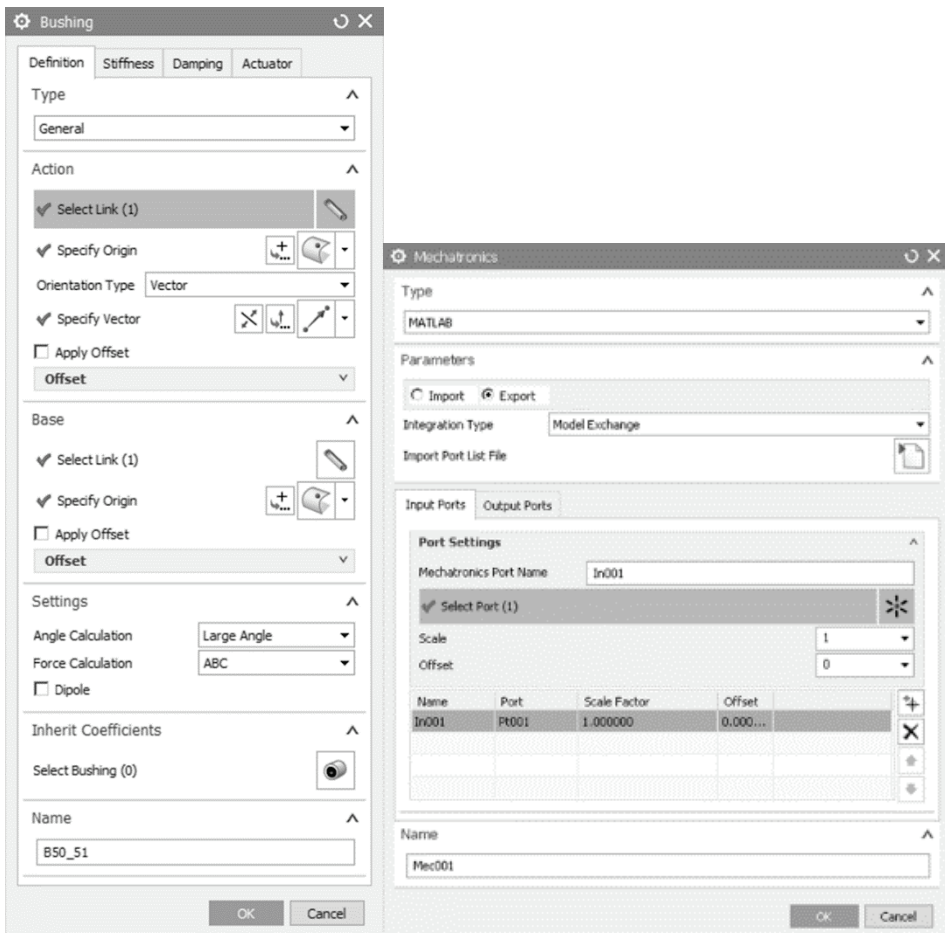
Rys. 2. Charakterystyka dostępnych narzędzi symulacyjnych
 Fig. 2. Characteristics of the available simulation tools

Generowanie danych diagnostycznych przez wgląd w scenariusze symulacyjne wymaga dokładnej cyfrowej repliki przekładni, odzwierciedlającej elastyczność pasa. W środowiskach komputerowego wspomagania prac inżynierskich analizę dynamiczną mechanizmów przeprowadza się dzięki symulacji wielocząłkowej (ang. multibody simulation, MBS). W literaturze wielokrotnie opisywano modelowanie elastycznego komponentu metodą Kelvina-Voigta, którą można zrealizować dzięki MBS [1, 3]. Rozważany obiekt jest układem o parametrach skupionych [2]. Ciężno podzielone jest na identyczne elementy, scharakteryzowane wartościami masy i momentów bezwładności [5]. Nie bierze się pod uwagę elastyczności pojedynczych składowych – są one doskonale sztywne. Pomiędzy nimi występują sprężyny i tłumiki [6]. W ten sposób oddzielne ciała tworzą pętlę. W symulacji zdefiniowane są warunki kontaktu kół pasowych ze składowymi ciężnami. Takie sprzężenie poszczególnych elementów sprawia, że fragmenty obiektu elastycznego poruszają się po torze zbliżonym do rzeczywistego, obserwowanego podczas działania mechanizmu [7, 8]. Przyjęty sposób reprezentacji pasa zakłada pojmowanie go jako zbioru wielu ciał sztywnych łączonych elementami sprężysto-tłumiącymi. Ciężno staje się wtedy podukładem całego urządzenia – łańcuchem, który swoją podatność uzyskuje dzięki odpowiedniemu połączeniu ogniw.

1.2. Obecny stan wiedzy

Do utworzenia opisanego modelu, jak i symulacji zsynchronizowanej z rzeczywistymi zdarzeniami, niezbędny jest odpowiedni zestaw narzędzi. Moduł Mechatronics Concept Designer programu Siemens NX pozwala zrealizować wirtualny monitoring online, jednak sprowadza się to głównie do wizualizacji wykrywanych przez czujniki zdarzeń (rys. 2). Ograniczenia tego środowiska nie pozwalają utworzyć wielocząłkowego modelu elastycznego

ciągną o pożądanej dokładności i szybkości generowania odpowiedzi na wymuszenia. Moduł Motion tej samej aplikacji daje w tym zakresie dużo większe możliwości. Z uwagi na dostępność obiektu „bushing” reakcje wiążące bryły składowe pasa wyznaczone są znacznie szybciej w porównaniu do zastosowania zestawu samodzielnych sprężyn i tłumików. „Bushing” typu „general” przyciąga do siebie wskazane punkty dwóch ciał („base” oraz „action”) zgodnie ze zdefiniowanymi przez użytkownika parametrami sztywności oraz tłumienia w każdej z osi (liniowej bądź kątowej). Okno definicji elementu „bushing” oraz ustawienia przeniesienia modelu w NX przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Okno definicji elementu „bushing” oraz ustawienia przeniesienia modelu w NX
 Fig. 3. Window for definition of the “bushing” element and settings for model transfer in NX

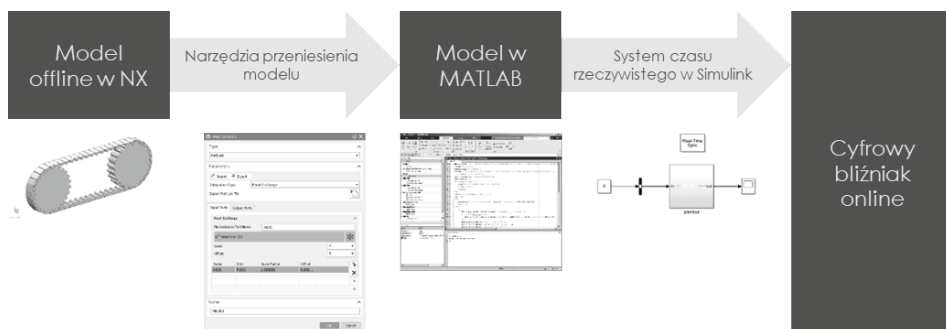
Wadą w rozpatrywanej sytuacji jest to, że symulacje odbywają się tylko w trybie offline – bez powiązania z zewnętrznym źródłem bieżącej regulacji parametrów. Bardzo istotną zaletą to możliwość eksportu utworzonego modelu (będącego w rzeczywistości zbiorem funkcji matematycznych) oraz użycia go w programie MATLAB Simulink. Jest to środowisko programistyczne pozwalające realizować systemy działające w czasie rzeczywistym, zintegrowane z przemysłowymi urządzeniami przy użyciu standardowych protokołów komunikacyjnych [9].

Takie powiązanie narzędzi przetwarzania danych jest podstawą opisanej wcześniej koncepcji cyfrowego bliźniaka.

1.3. Hipoteza i cele badawcze

W związku ze zidentyfikowanymi możliwościami oprogramowania Siemens NX oraz MATLAB założono, że kosymulacja z użyciem tych dwóch środowisk pozwoli spełnić standardy cyfrowego bliźniaka. W przypadku rozpatrywanego napędu modelowane zjawiska to ruch elastycznego pasa i towarzyszące mu odkształcenia oraz oddziaływania siłowe w poszczególnych jego fragmentach. Zaproponowano następującą procedurę tworzenia i uruchamiania wirtualnej repliki (rys. 4):

1. zbudowanie modelu mechanizmu, w tym elastycznego komponentu metodą Kelvina-Voigta, w module Motion aplikacji Siemens NX,
2. przystosowanie modelu do kosymulacji przez zdefiniowanie sygnałów:
 - a. wejściowych – mierzonych parametrów warunków działania napędu (prędkości kątowych kół pasowych),
 - b. wyjściowych – obliczanych parametrów pasa,
3. eksport modelu do bloku funkcyjnego aplikacji MATLAB Simulink,
4. utworzenie w środowisku MATLAB Simulink systemu do symulacji w czasie rzeczywistym parametrów pasa na bazie otrzymanego wcześniej modelu i trafiających do niego danych wejściowych.



Rys. 4. Hipotetyczna procedura tworzenia cyfrowego bliźniaka
Fig. 4. Hypothetical procedure for creating a digital twin

Istotą badanego rozwiązania jest, by generowane informacje były:

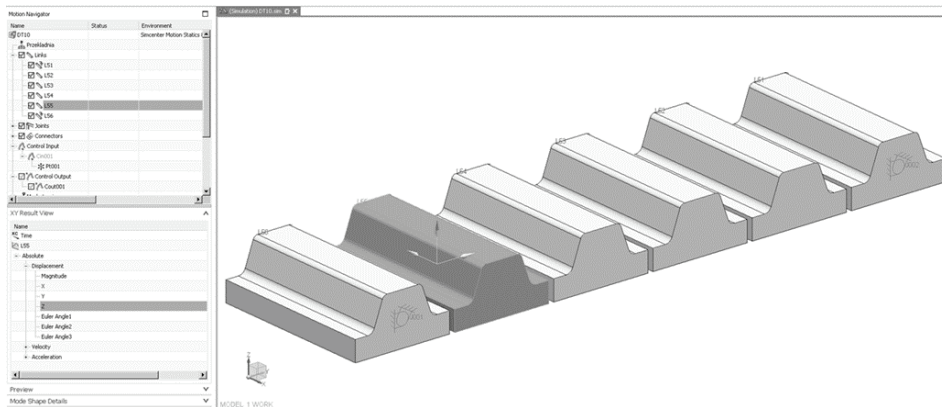
- a. zweryfikowane – model po przekształceniu (eksportcie do innego środowiska obliczeniowego) musi reagować na wymuszenia w taki sam sposób jak ten pierwotny [10],
- b. uzyskiwane w jak najkrótszym czasie, pozwalającym na odpowiednią reakcję zabezpieczającą po wykryciu przeciążenia – założono, że istnieje graniczny stopień skomplikowania obliczeń, związany z krotnością elementów modelu (a więc jego liczbą stopni swobody – liczbą równań do rozwiązania), przy którym pojawia się opóźnienie w otrzymywaniu wyników.

Jako cel badań wskazano zatem znalezienie odpowiedzi na pytania:

1. czy model przekształcony jest tożsamy z modelem pierwotnym?
2. jaka jest maksymalna złożoność modelu (określona jako liczba elementów pasa) dostępna w warunkach czasu rzeczywistego?

2. Metodyka badań

Zaplanowano 2 eksperymenty, by znaleźć odpowiedzi na postawione pytania. W celu ich realizacji utworzono model zgodnie z zawartą w hipotezie procedurą. Stanowił on materiał badawczy, który podczas prób podlegał modyfikacjom związanym ze stopniem jego skomplikowania. Analizę rozpoczęto od symulacji fragmentu ciągła zredukowanego do 6 sztywnych ogniw połączonych elementami sprężysto-tłumiącymi.



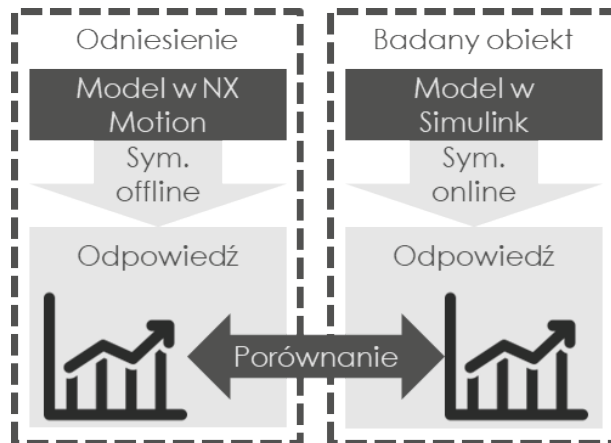
Rys. 5. Bazowy model będący materiałem badawczym

Fig. 5. Basic model being the research material

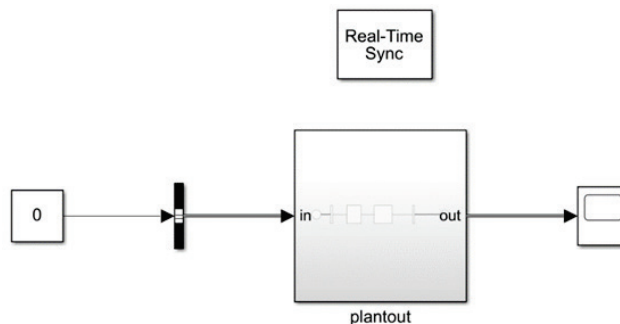
Skrajne elementy zostały unieruchomione we wszystkich 6 osiach. Pozostałe – nieskrępowane niczym poza oddziaływaniami, które je łączą – reagowały przemieszczeniem wywołanym własnym ciężarem. Obiekt miał podlegać stopniowej modyfikacji w kierunku pełnej postaci pasa, współpracującego z kołami pasowymi.

2.1. Eksperyment nr 1 – weryfikacja modelu

W środowisku Siemens NX przeprowadzono symulację przemieszczenia wybranego ogniwa (zaznaczonego na rys. 5) w zamodelowanym odcinku pasa. Działała ona w trybie offline, bez połączenia z żadnym sterowalnym źródłem danych wejściowych. Wyniki były dostępne dopiero po zakończeniu określonego z góry czasu symulacyjnego (niezsynchronizowanego z czasem rzeczywistym). Obliczony w ten sposób parametr stanowił odniesienie w analizie porównawczej.



Rys. 6. Schemat procedury weryfikacji modelu w cyfrowym bliźniaku
 Fig. 6. Scheme of the model verification procedure in the digital twin

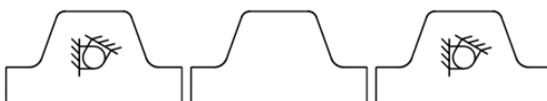


Rys. 7. Badany model jako blok funkcyjny w MATLAB Simulink
 Fig. 7. The tested model as a function block in MATLAB Simulink

Wirtualny obiekt przeniesiony do środowiska MATLAB Simulink (rys. 7) według hipotezy miał wygenerować taki sam przebieg wybranej wielkości w czasie – jako odpowiedź na identycznie zdefiniowane, mechaniczne warunki jego działania.

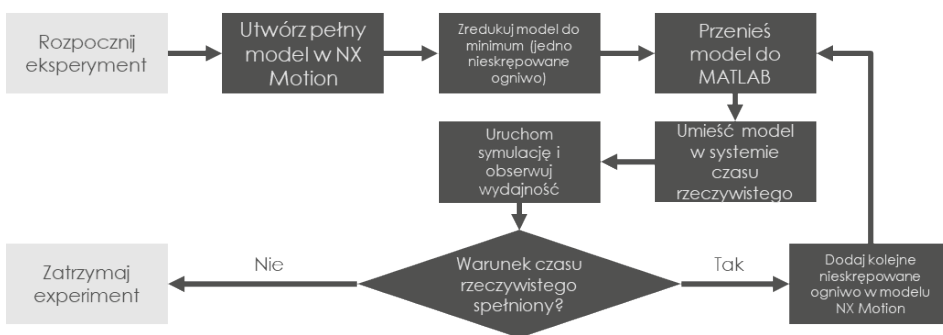
2.2. Eksperyment nr 2 – poszukiwanie granicy symulacji synchronicznej

Eksperyment nr 2 wykonywany był według opracowanego algorytmu, zaprezentowanego na rys. 9. Jednym z jego etapów jest zredukowanie modelu do minimum (rys. 8). By stosowane mechaniczne oddziaływania przyniosły jakikolwiek obserwowalny rezultat, niezbędne były co najmniej trzy ogniwa, w tym 2 skrajne, unieruchomione.



Rys. 8. Schemat modelu uproszczonego do badań
Fig. 8. Scheme of the simplified model for testing

W docelowym środowisku obliczeniowym dostępne jest narzędzie monitorowania czasu oczekiwania na wynik obliczeń. Nie może być on dłuższy niż zdarzenia, których dotyczy symulacja, by odwzorowanie w przestrzeni wirtualnej wybranych parametrów replikowanego obiektu nie odbywało się z opóźnieniem w stosunku do rzeczywistości.



Rys. 9. Algorytm eksperymentu nr 2
Fig. 9. Algorithm of experiment No. 2

Path	Time Plot (Dark Band = Self Time)	Total Time (s)	Self Time (s)	Number of Calls /
DT10		6.072	0.938	1338
plantout		0.190	0.000	0
Zero		0.000	0.000	4
Real-Time Synchronization		4.795	4.795	9
Scope		0.149	0.149	527

Rys. 10. Widok narzędzia monitorowania czasu symulacji w MATLAB Simulink
 Fig. 10. View of the simulation time monitoring tool in MATLAB Simulink

Po każdej próbie zakończonej spełnieniem tego wymogu do modelu dodawano kolejne nieskrępowane elementy, aż do osiągnięcia warunku stopu. Układ obserwowano przez 5 s. Jest to przyjęty interwał sprawdzania stanu związanego z określonymi (docelowo przez pomiar) okolicznościami działania analizowanej części napędu. Czas przetwarzania danych w bloku funkcyjnym zawierającym równania dynamiki pasa (nazwanym „plantout”) nie mógł zatem przekraczać wskazanej wartości.

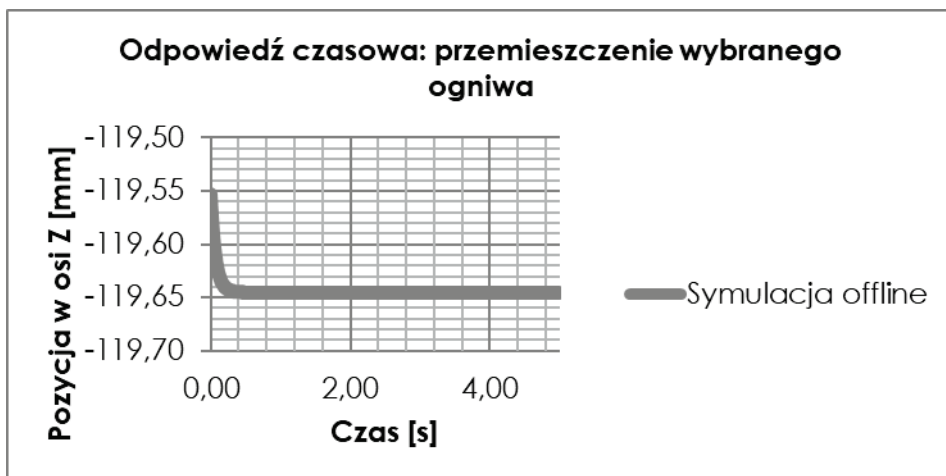
3. Wyniki

Użyte narzędzia umożliwiają zapisanie wyników obliczeń jako zbioru próbek wybranego symulowanego parametru w dziedzinie czasu. Pozwala to przedstawić je w formie wykresów. Wybrano tę formę, by ukazać – otrzymane w ramach eksperymentu nr 1 – przemieszczenia, i w jednym układzie współrzędnych zestawić ich przebiegi, i na tej podstawie porównać je wizualnie. W eksperymencie nr 2 po każdej iteracji rozszerzającej poziom skomplikowania modelu oczekiwano jednej wartości liczbowej. Wystarczające zatem było umieszczenie otrzymanych danych w tabeli.

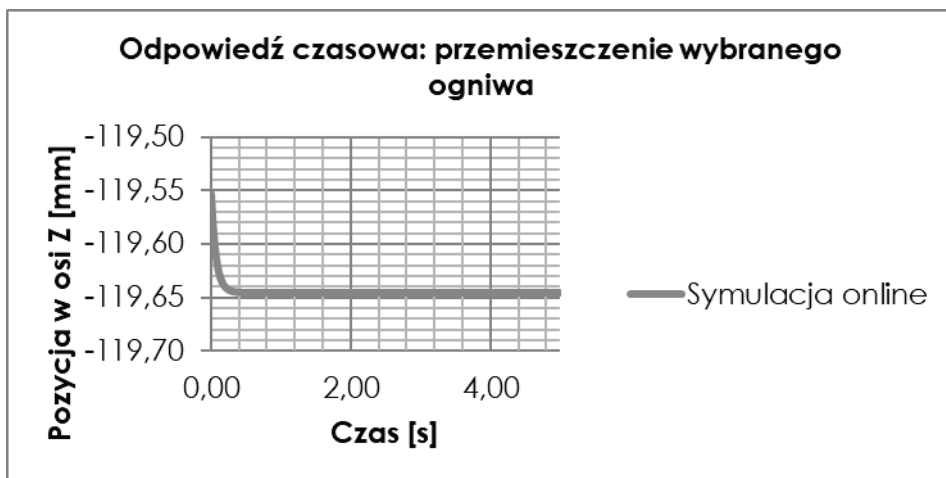
3.1. Wyniki eksperymentu nr 1

Umieszone dalej wykresy dotyczą kolejno:

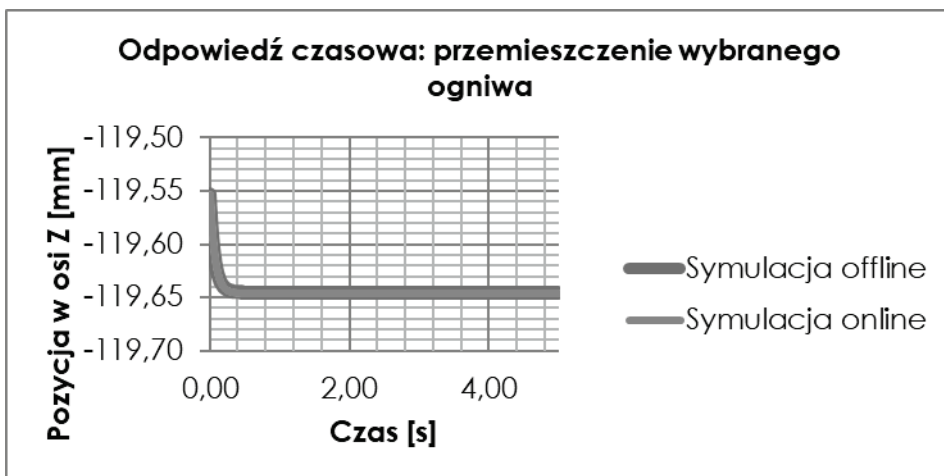
1. symulacji offline w środowisku Siemens NX,
2. symulacji online w środowisku MATLAB Simulink,
3. porównania wyników obu symulacji.



Rys. 11. Wynik symulacji w Siemens NX Motion
Fig. 11. Simulation result in Siemens NX Motion



Rys. 12. Wynik symulacji w MATLAB Simulink
Fig. 12. Simulation result in MATLAB Simulink



Rys. 13. Porównanie wyników symulacji

Fig. 13. Comparison of simulation results

Obliczenia offline (w Siemens NX Motion) stanowiły odniesienie w przeprowadzonej porównawczej analizie. Z rys. 13 wynika, że model przekształcony do postaci odpowiedniej do przyjętego systemu cyfrowego bliźniaka generuje w czasie rzeczywistym takie same dane, jak ten w symulacji offline.

3.2. Wyniki eksperymentu nr 2

Postać modelu użytego w ramach pierwszej iteracji badania przedstawiono schematycznie na rys. 15. Czas potrzebny do wykonania symulacji zachowania się analizowanego układu przez 5 s przy określonych oddziaływaniach mechanicznych, wyświetlony został na ekranie rys. 14. Rezultaty tego, a także kolejnych kroków eksperymentu, umieszczono w tabeli 1.

Tabela 1

Wyniki eksperymentu nr 2

Iteracja	Czas symulowany	Czas obliczeń	Spełnienie warunku czasu rzeczywistego
1	5 s	0,190 s	✓
2	5 s	0,231 s	✓
3	5 s	0,328 s	✓
4	5 s	1,691 s	✓
5	5 s	958,633+ s (symulacja wstrzymana)	✗

Źródło: [opracowanie własne]

Na rys. 14 zobaczyć można okno narzędzia do pomiaru czasu przetwarzania danych w poszczególnych blokach funkcyjnych systemu obliczeniowego podczas ostatniej iteracji. Osiągnięto wtedy warunek stopu w zastosowanym algorytmie wykonywanych czynności.

Profiler Report (DT10 @ 25-Jun-2020 18:48:08)

Run: DT10 @ 25-Jun-2020 18:48:08

Path	Time Plot (Dark Band = Self Time)	Total Time (s)	Self Time (s)	Number of Calls /
DT10		1171.875	204.810	11013459
plantout		958.633	0.000	0
Zero		0.000	0.000	4
Real-Time Synchronization		2.502	2.502	8
Scope		5.930	5.930	5359636

Rys. 14. Raport z badania czasu obliczeń w iteracji nr 5

Fig. 14. Report from testing the computation time in iteration no. 5



Rys. 15. Raport z badania czasu obliczeń w iteracji nr 5

Fig. 15. The form of the model used in iteration no. 5

Ostatnia próba była przeprowadzona z modelem rozszerzonym w stosunku do początkowego o 4 nieskrępowane ogniwa związane z resztą łańcucha elementami „bushing” – zgodnie z rys. 15.

4. Dyskusja i wnioski

Przeniesienie modelu z aplikacji Siemens NX do MATLAB Simulink w zaproponowany sposób nie spowodowało utraty jego jakości, rozumianej jako poprawność generowania pożądaných informacji. W ramach eksperymentu nr 1 dokonano zatem weryfikacji, której wynik jest pozytywny. Co więcej – przez realizację zadania w docelowym środowisku – uzyskano cechy symulacji kluczowe w działaniu cyfrowego bliźniaka. Analizowany proces bazuje na sygnałach wejściowych (liczbowych parametrach określających warunki mechaniczne w replikowanym układzie) wprowadzanych do komputera z układów pomiarowych. Jest to wykonalne dzięki standardowym rozwiązaniom komunikacyjnym, zaimplementowanym w programie MATLAB, które gwarantują jego kompatybilność i integrację z przemysłowymi narzędziami przetwarzania danych. Użycie bloku funkcyjnego „Real-Time Sync” sprawia, że

zdarzenia mogą być odwzorowywane w przestrzeni wirtualnej w naturalnym tempie. Wielkości opisujące zmianę stanu wybranych elementów w odpowiedzi na zidentyfikowane okoliczności zostają obliczone zanim ta zmiana wystąpi w rzeczywistości, a wyświetlane są w sposób z nią zsynchronizowany. Warunkiem krytycznym jest tu jednak odpowiednio krótki czas wykonywania operacji numerycznych zdefiniowanych w bloku „plantout”. W rozpatrywanym przypadku przy 5 nieskrępowanych ogniwach – połączonych elementami sprężysto-tłumiącymi i poddanych jedynie przyspieszeniu grawitacyjnemu – obliczenia trwały zbyt długo, by utworzony w ten sposób system mógł być stosowany jako cyfrowy bliźniak. Zbudowany model Kelvina-Voigta w wybranym środowisku symulacyjnym nie spełnił zatem oczekiwań. Wymaga on więc dalszego udoskonalania, co stanowi wniosek po wykonaniu eksperymentu nr 2.

4.1. Dalsze perspektywy badawcze

Rozpatrywany system jest podatny na działania poprawiające jego wydajność obliczeniową. Urządzenie replikowane w przestrzeni wirtualnej w rzeczywistości może być monitorowane za pomocą większej liczby czujników. Pomiar odległości pozwoliłby ustalić przemieszczenia poszczególnych odcinków elastycznego komponentu. Wtedy parametry te byłyby wyłączone z symulacji. Zredukowałoby to znacznie złożoność operacji matematycznych, a co za tym idzie obciążenie komputera. Dzięki temu pożądane (brakujące) informacje zostałyby wygenerowane w krótszym czasie. Nadal jednak dałoby się wyznaczyć rozciągnięcie, zgięcie i towarzyszące im siły czy momenty występujące pomiędzy ogniwami – działające w znajdujących się tam elementach „bushing” i będące ich wielkościami charakterystycznymi. Są one najważniejsze pod względem eksploatacji i predykcji stanu urządzenia, a zastosowane narzędzia pozwalają wskazać je jako dane wyjściowe. W ramach dalszych prac należałoby podjąć próbę opracowania i weryfikacji koncepcji rejestracji dodatkowych parametrów oraz ich wprowadzania z zewnątrz do cyfrowego bliźniaka, by ograniczyć potrzeby obliczeniowe. Następnie konieczne byłoby powtórzenie badania czasu odpowiedzi numerycznej repliki na zidentyfikowane warunki działania mechanizmu.

Bibliografia

1. Čepon G., Manin L., Boltežar M., (2009), Introduction of damping into the flexible multibody belt-drive model: A numerical and experimental investigation, *Journal of Sound and Vibration*, vol. 324, 283-296.
2. Callegari M., Cannella F., (2001), Lumped parameter model of timing belt transmissions, 5th AIMETA Congress of Theoretical and Applied Mechanics, Taormina, Italy, Sept., vol. 1, 1-11.
3. Čepon G., Manin L., Boltežar M., (2011), Validation of a Flexible Multibody Belt-Drive Model, *Journal of Mechanical Engineering*, vol. 57, 7-8.
4. Pakuła A., (2005), Wpływ wybranych czynników na trwałość pasów zębatych napędu rozrządu silnika spalinowego, *Archiwum Motoryzacji*, vol. 4, 357-362.
5. Kubas K., (2015), A model for analysing the dynamics of belt transmissions with a 5pk belt, *The Archives of Automotive Engineering*, vol. 67, no. 1, 189-209.
6. Srivastava H., Haque I., (2009), A review on belt and chain continuously variable transmissions (CVT): Dynamics and control, *Mechanism and Machine Theory*, vol. 44, 19-41.
7. Adamiec-Wójcik I., Grinke L., (2017), Metoda sztywnych elementów skończonych i jej modyfikacje, *Modelowanie Inżynierskie*, vol. 62, 5-11.
8. Fischer M., Eberhard P., (2014), Simulation of moving loads in elastic multibody systems with parametric model reduction techniques, *Archive of Mechanical Engineering*, vol. LXI, vol. 2, 209-226.
9. Siemens NX software documentation, https://docs.plm.automation.siemens.com/tdoc/nx/12.0.2/nx_help, [dostęp: 08.05.2022 r.].
10. Karkula M., (2012), Weryfikacja i walidacja dynamicznych modeli symulacyjnych procesów logistycznych, *Logistyka*, vol. 2, 717-726.

KOSYMULACJA JAKO ELEMENT PRZEMYSŁU 4.0 – INTEGRACJA ŚRODOWISK OBLICZENIOWYCH W TWORZENIU CYFROWYCH BLIŹNIAKÓW

Streszczenie

Przedmiotem opisanych w pracy badań jest procedura tworzenia cyfrowego bliźniaka rozpatrywanego mechanizmu, reprezentującego jego cechy dynamiczne. Zaproponowano rozwiązanie bazujące na użyciu popularnych narzędzi wspomagania prac inżynierskich (ang. computer aided engineering, CAE) – oprogramowania NX oraz MATLAB. Zbudowano model ukazujący

elastyczność cięgna i jego kontakt z kołami przekładni, co dokładnie odzwierciedla procesy mechaniczne zachodzące podczas pracy układu napędowego. Sprawdzono, w jaki sposób uzyskiwane w symulacji dane można włączyć w obieg informacji pomiędzy różnymi środowiskami cyfrowymi i urządzeniami przemysłowymi, np. w ramach Przemysłowego Internetu Reczy (ang. industrial internet of things, IIoT). Przeprowadzono eksperymenty z użyciem badanego rozwiązania, a ich obiecujące rezultaty i wyciągnięte z nich wnioski opisano w niniejszej publikacji.

Słowa kluczowe: Przemysł 4.0, cyfrowy bliźniak, modelowanie, MATLAB, NX.

CO-SIMULATION AS ELEMENT OF INDUSTRY 4.0 – INTEGRATION OF COMPUTATION ENVIRONMENT IN CREATING DIGITAL TWINS

Abstract

The subject matter of the research described in the paper is the procedure of creating a digital twin of a mechanism under consideration, representing the dynamic features of the latter. There was suggested a solution based on the use of popular computer aided engineering (CAE) tools – the NX and MATLAB software. A model was built to show the elasticity of the belt and its contact with the transmission pulleys, which accurately reflects the mechanical processes occurring during the operation of the drive system. It was investigated how data obtained in the simulation can be integrated into the flow of information between various digital environments and industrial devices – e.g. within the Industrial Internet of Things (IIoT). The experiments were conducted with the use of the examined solution, and their promising results and conclusions drawn from them are described in the present publication.

Keywords: Industry 4.0, digital twin, modelling, MATLAB, NX.

Hima MALLISETTY ¹, Andrzej BAIER ², Aleksander GWIAZDA ³,
Wacław BANAŚ ⁴, Małgorzata OLENDER-SKÓRA ⁵

LOW POWER LASER PROCESSING ON FOAM MATERIALS

1. Introduction

Laser diodes emit photons with a specific wavelength. Semiconductor lasers are thinner and lighter than other types of lasers [1]. Spectrum of the emitted light governs how the diode works on the optics, whereas the laser beam is instigated to the atmosphere, applied device in converting electrical into optical energy. The wavelength of the light is determined by the voltage given to the diode [2]. The cutting of the material sample taken about 4-5mins, and cutting of each groove in material taken 70-90 seconds.

The program, which was used in research, includes three methods induce lasers into surface, which emanate light through the apparatus. The first method implies a semiconductor diode laser [3], which emits light when an appropriate current is applied to the P-N junction [4]. Therefore, the laser diode emission in the wavelength range 400-800nm, as it provides for good beam focusing. Projectors use lasers that emit color combinations such as blue (450 nm), green (530 nm), and red (635 nm) [5]. The second method involves utilizing a semiconductor laser, which emits light when a current to the P-N junction is applied. Laser diodes emit light, including an infrared diode wavelength 400-460 nm, enabling excellent beam focusing. As a corollary, they are indispensable part of the program.

¹ hmallisetty@polsl.pl, Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology.

² andrzej.baier@polsl.pl, Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology.

³ aleksander.gwiazda@polsl.pl, Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology.

⁴ wacław.banas@polsl.pl, Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology.

⁵ malgorzata.olender-skora@polsl.pl, Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology.

2. Laser diode module

Diodes solely used for reading inadequate power of laser for realized tests, which is important to record the essential parameters. Two versions of parameters were available for his job: CD-RW (AlGaAs 780850nm infrared diode) and DVD-RW with two LEDs, red (AlGaInP 635-680 nm and infrared AlGaAs 780850nm) as shown in Fig. 1. A disc burner for the laser diode is showed in Fig. 2. These diodes are rejected, because the infrared beam is invisible to the eye. Finally, the LITEON DH-20A4P DVD-RW recorder's AlGaInP 635-680nm red LED worked out.



Fig. 1. Example of laser
Rys. 1. Przykład lasera

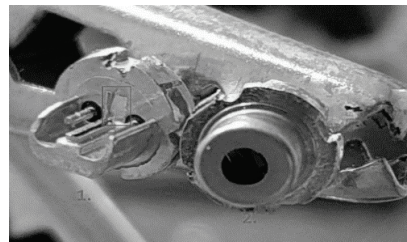


Fig. 2. Laser diode
Rys. 2. Dioda laserowa

Appropriately connect after embedding the diode in the casing. It has three elements: cathode (-), anode (+), and signal output (optional), most often unused (Fig. 3). Because providing the laser diode with reverse polarity can make deformation in it, an appropriate connection is important. Diode lasers are based on semiconductors of group III–V compounds and population inversion is occurs because of electron transitions. The output of the photonic signal located inside the diode housing is routed to the third pin of the diode.

2.1. Laser diode power supply

The battery or power supply cannot directly power the laser diode. A current will run through the diode after such a connection, damaging it in a matter of a few seconds, so as an outcome, a DC power supply connected. For this goal, a method is used, which is showed in the Fig. 3 [6]. It is based on the LM317T linear voltage regulator, which allows for current adjustment between 0.02 and 1.5A at a supply voltage of 1.2 to 37V. The output (OUT) and the regulation have a 1.25V internal reference voltage (ADJ). The value of a steady current flowing through the system can be set up by adding a resistor between these pins.

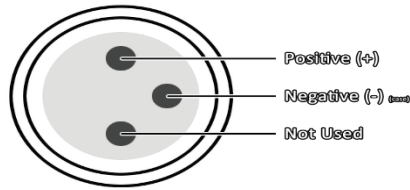


Fig. 3. Laser diode power supply
Rys. 3. Zasilanie diody laserowej

The provided machine design required the replacement of all electrical components (besides motors) and had a table, which did not satisfy the final product parameters. A laser diode had to be acquired and mounted in a housing, which allowed the beam to be controlled (Fig. 4 and Fig. 5).

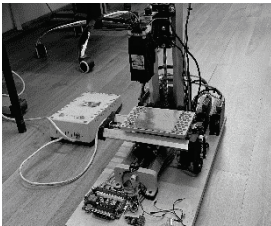


Fig. 4. Laser workstation
Rys. 4. Stacja robocza lasera



Fig. 5. Visible laser diode
Rys. 5. Widoczna dioda laserowa

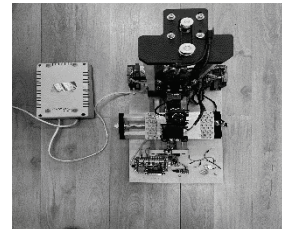


Fig. 6. Finished laser workstation
Rys. 6. Gotowa stacja robocza lasera

A separate power supply system was required for the diode, constraining the current flowing through the system. For output waveform from the control board has to be used control all of it. Also, for laser stand, new electrical harnesses and constraints are installed, enabling the axles to be appropriately aligned and enhanced. Heat-shrinkable wraps polyester braid is used to secure all the cables (Fig. 6).

Due to safety, a laser diode, which emitting red light is choosen. The LM317T linear voltage regulator is used to provide the power source. The system is connected to a TB6560-3V2 control board to operate the laser with the necessary inputs and outputs.

Software

For research used Mach3 software. Mach3 is a software, which allows users to use a computer to operate a CNC machine (Fig. 7). It offers also consistent description of G-code commands, which are supported. It enables users to control six axes, as well as other devices thru configurable outputs.

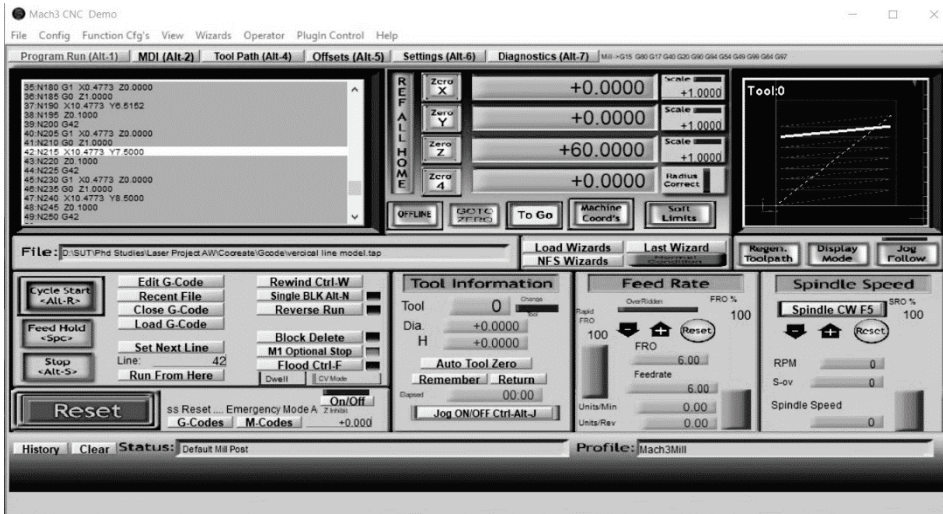


Fig. 7. View of Mach3 software window
 Rys. 7. Widok okna programu Mach3

In first step, made an upgrade the received structure and tabletop CNC machine in the mechanical and electrical scope. Used software may interface well with the machine thru two serial LPT ports. An auxiliary port allows extending the machine's control range. However, a limitation of the program is communicating through LPT ports with 64-bit operating systems. This, forces the user to use a 32-bit operating system, limiting the maximum values of the computer's resources.

For researchs, a geometry conjured up to 10 variables was used to obtain the appropriate test conditions. Vertical lines using the CoCreate software are constructed, as showed in Fig. 8. After converting the geometry to .dxf format, the file to LazyCam is transferred to generate a G-code file (Fig. 9), which a Mach3 software will recognize.

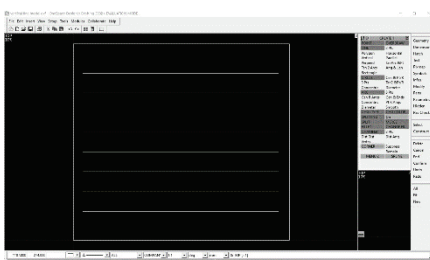


Fig. 8. View of CoCreate software window
 Rys. 8. Widok okna oprogramowania CoCreate

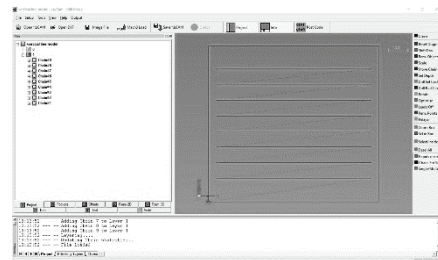


Fig. 9. View of LazyCam window
 Rys. 9. Widok okna LazyCam

After created program for cutting materials, in next step decided to choose a type of material for the tests. For tests, choose the EVA foam. The shape of the material was squares of 100x100 mm with a thickness of 2 mm, which are showed in Fig. 10.

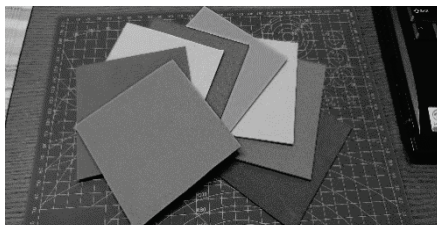


Fig. 10. EVA foam materials

Rys. 10. Materiały z pianki EVA

In LazyCam software, each square is assigned different feed speed values. The dimensions and assigned feed speeds are showed in Table 1.

Table 1

Power and velocity for laser

Power (W)	Velocity F (mm/s)	Width (mm)	Depth (mm)
399.84	100 -10	0	0
644.92	90 - 10	0	0

From this point in article, the squares will be called layers with their assigned numbers.

3. Results and discussion

After subjecting to treatment available for research choosed color of material, without changing the focal length of the collimator, the described below results are obtained. Obitaing all the layers are the priority and using this method it is possible to check if the all layers are visible using semiconductor laser.

Parameters of a red laser result with 12W

In the Table 2, the parameters and the results for a red laser are showed. The layer 1 has a groove with a depth of ~ 0.8 mm. With each subsequent layer, this depth decreases. The width of the groove of layer 1 is slightly larger than the rest. Below, the parameters for the red lasers are described.

Table 2

Parameters and the results for a red laser with 12W

Power (W)	Velocity F (mm/s)	Width (mm) / Colour	Depth (mm)
399.84	100-10	0.242	0.084
644.92	100-10	0.338	0.251
941.5	100-10	0.437	2
1189.08	100-10	0.294	0.112

Next, the results of cutting line of laser visible on EVA foam materials are showed below. The laser diode was red. The cutting 10 lines are visible in a few materials (Fig. 12 and Fig. 14). Each layer has a more enormous breadth than the rest. Layers 0-10 of cutting are barely visible due to the material's complicated geometry and colour (Fig. 16 and Fig. 13). Plastic leakage has caused small bulges at the borders of cutting layers 1-3 (Fig. 11 and Fig. 15). Despite the varied shape, cutting layers 1-8 contain faults in the material (Fig. 13).

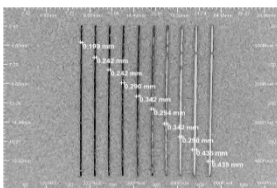


Fig. 11. Dark green foam
Rys. 11. Ciemnozielona pianka

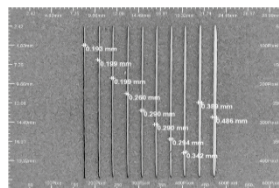


Fig. 12. Light blue foam
Rys. 12. Jasnoniebieska pianka

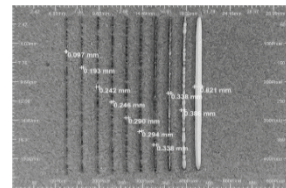


Fig. 13. Pink foam
Rys. 13. Różowa pianka

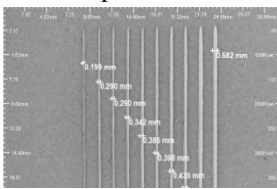


Fig. 14. Light green foam
Rys. 14. Jasnozielona pianka

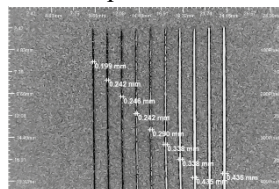


Fig. 15. Dark blue foam
Rys. 15. Ciemnoniebieska pianka

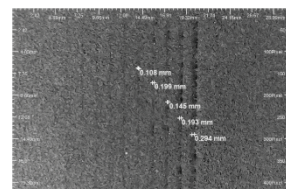


Fig. 16. Red foam
Rys. 16. Czerwona pianka

From both light, dark green and blue (Fig. 8, Fig. 9, Fig. 11, Fig.12) have all visible cutting lines because of the focal length, and the color of the visible spectrum is according to the laser color. Next, the dark blue material, the 1-4 cutting grooves are very slight (Fig. 9). In the pink material, cutting groove width is 7-10 (Fig. 13), due max voltage (Table 2), which is supplied to the laser. In addition, the 10 groove in pink materials, obtained the highest level of processing (Fig. 13).

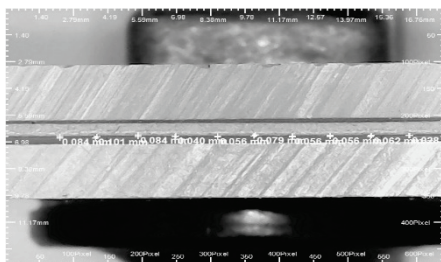


Fig. 17. Side view of red foam
Rys. 17. Widok z boku czerwonej pianki

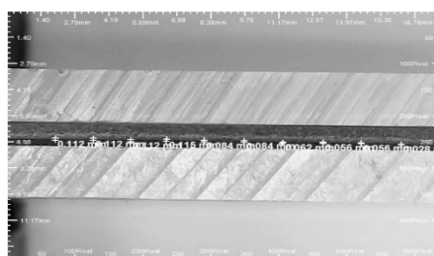


Fig. 18. Side view of blue foam
Rys. 18. Widok z boku niebieskiej pianki

Summary, the red laser diode on red foam, no leaved traces on material. Only, when the laser is set on maxed voltage. The color index is a significant variable (Fig. 17 and Fig. 18). The distance can be varied by the means of velocity (F parameter), defines speed and also is remembered in software by subsequent commands (specified in millimeters/minute) for all tests. Next steps in research for a blue laser are realized.

Parameters of a blue laser result with 12W

In the Table 3, the parameters and the results for a blue laser are showed.

Table 3

Parameters and the results for a blue laser with 12W

Power (W)	Velocity F (mm/s)	Width (mm)	Depth (mm)
1.68	100 -10	0.871	2
2.464	100 -10	0.919	2
2.914	100 -10	0.823	2
3.3	100 -10	1.354	2
3.563	100 -10	0.966	2
3.815	100 -10	0.918	2
4.255	100 -10	0.966	2
4.68	100 -10	1.304	2

In results for a blue laser, besides the white foam, the 10 cutting lines are visible, according to parameters defined in above table. Each line has a broader breadth than all the others. Due to the transparent material's unusual geometry and texture, cutting layers 0-10 are barely visible in white. Enormous bulges at the layer's margins have resulted from polymer absorption.

So, in figures below, sum of the electronic microscope after the measurement for blue laser are showed. Cutting layers 1-8 in materials, despite their different shapes, have material flaws. Because of the focal length deep green (Fig. 19), orange (Fig. 21), yellow (Fig. 22) and light green foams (Fig. 23) have all visible cutting lines. The laser color influences to the luminance perception. The cutting 1-2 line are very modest and line 2-5 in the pink foam (Fig. 20), but in white foam, with max parameter, only 7-10 cutting line are visible (Fig. 24).

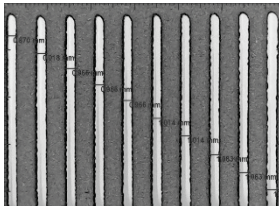


Fig. 19. Dark green foam
Rys. 19. Ciemnozielona pianka

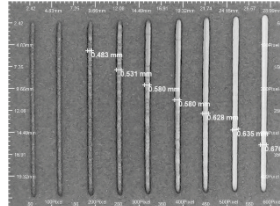


Fig. 20. Pink foam
Rys. 20. Różowa pianka

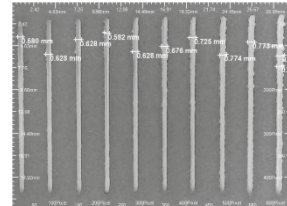


Fig. 21. Orange foam
Rys. 21. Pomarańczowa pianka

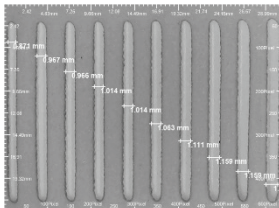


Fig. 22. Yellow foam
Rys. 22. Żółta pianka

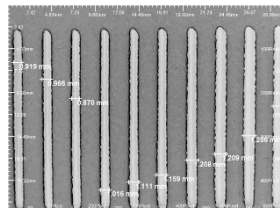


Fig. 23. Light green foam
Rys. 23. Jasnozielona pianka

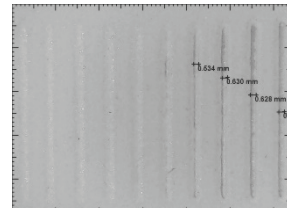


Fig. 24. White foam
Rys. 24. Biała pianka

Because of the focal length of blue laser and a higher value than 650 nm, adjusting the current from the station, according to parameters in Table 3, the above results obtained. In addition, the maximum value of out voltage has already given to the material.

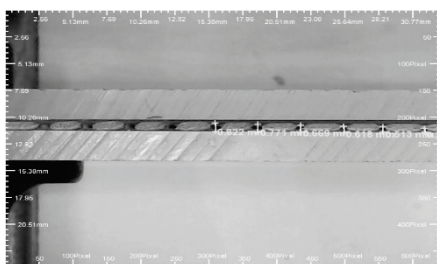


Fig. 25. Side view of pink foam
Rys. 25. Widok z boku różowej pianki

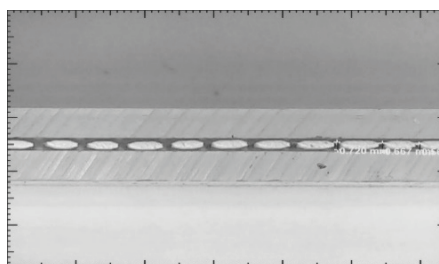


Fig. 26. Side view of white with max F parameter
Rys. 26. Widok z boku bieli z maksymalnym parametrem F

The color of the material is an essential parameter of all research. The deepest machining is obtained with speeds in the range of 20-100 mm/min, whereas multiple sessions with a faster rate of 200-1000 mm/min are recommended.

4. Conclusions

In conclusions, both lasers (red and blue), offer similar outcomes. Despite the voltage initiated into the circuit, the visible light spectrum as a semiconductor laser diode plays an integral role in the cutting operation. Difference between both lasers, which cut the EVA foam samples has also shown: the promising results of cutting are for light green and light blue, which have the highest visible light spectrum. Both the light blue and light green materials, albeit their excellent luminosity, show no signs of processing after the fifth layer with a red laser. The single most significant aspects about any laser processing on foam material are the color of the laser, voltage, speed and the color of the cutting material.

References

1. Yamada M., *Optical Microresonators. Optical Microresonators* (2008), doi:10.1007/978-0-387-73068-4.
2. *Physics and Applications of Dilute Nitrides. Physics and Applications of Dilute Nitrides* (2017), doi:10.4324/9780203334843.
3. Önder F., Önder E.B., Oğur M., Determination of Diode Characteristics by Using Arduino. *Phys. Teach.*, 57, (2019), 244-245.

4. Kwon M.J., Lim, D.H., Choi I.C., Kwon H.W., Ha C.S., Preparation and properties of ethylene-vinyl acetate copolymer-based blend foams. *J. Elastomers Plast.*, 53, (2021).
5. Haase M.A., Qiu J., DePuydt J.M., Cheng H., Blue-green laser diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 59, (1991).
6. Klotzkin D.J., Electrical Characteristics of Semiconductor Lasers. in *Introduction to Semiconductor Lasers for Optical Communications* 111–149 (Springer International Publishing, 2020). doi:10.1007/978-3-030-24501-6_6.

LOW POWER LASER PROCESSING ON FOAM

Abstract

This article concerns on lasers methodology processing on ethylene-vinyl acetate (EV) foam materials using lasers. In research cutting lasers in materials, measuring grooves, and analysis under the digital microscope are analyzed. Therefore, this study investigates the results under a microscope – variables for procedure deriving helpful information obtained during laser operations. The material's color is the most significant element, depending on the laser's wavelength efficiency. Operational data collected during laser proceeding is derived from all the variables in research performed upon this workstation mirrored in 3 independent laser diodes. Subjecting each EVA foam color to treatment without changing the focal length of the collimator, the ten lines are visible. Each layer has more enormous breadth than the rest. Layers 0-10 are barely visible due to the material's complicated geometry, texture. Also, to the lasers are given voltage within EVA foam material wavelength. In article including figures after lasers cutting in various colour of EVA foam.

Keywords: laser processing, laser, foam materials.

OBRÓBKA LASEROWA O NISKIEJ MOCY NA MATERIAŁACH PIANKOWYCH

Streszczenie

Artykuł dotyczy metodologii obróbki laserowej materiałów piankowych z etylenu i octanu winylu (EV) za pomocą laserów. W badaniach analizowane są lasery tnące w materiałach, rowki pomiarowe i analizy pod mikroskopem

cyfrowym. W niniejszym opracowaniu badane są materiały piankowe z wykorzystaniem mikroskopu o zmiennych parametrach. Przedstawione wyniki są źródłem przydatnych informacji dla dalszych badań. Kolor materiału jest najważniejszym elementem, zależnym od wydajności długości fali lasera. Dane eksploatacyjne zbierane podczas obróbki laserowej pochodzą ze wszystkich zmiennych w badaniach przeprowadzonych na tym stanowisku, odzwierciedlonych w 3 niezależnych diodach laserowych. Poddając każdy kolor pianki EVA obróbce bez zmiany ogniskowej kolimatora, widać dziesięć linii. Każda warstwa ma większą szerokość niż reszta. Warstwy 0-10 są ledwo widoczne ze względu na skomplikowaną geometrię materiału i jego teksturę. Ponadto do laserów podawane jest napięcie w zakresie długości fali materiału pianki EVA.

Słowa kluczowe: obróbka laserowa, laser, materiały piankowe.

Bartłomiej NOWACKI¹

WŁASNOŚCI MECHANICZNO-ELEKTRYCZNE HYBRYDOWYCH KOMPOZYTÓW ELASTYCZNYCH

1. Wstęp

Ciągły rozwój technologii prowadzi do pojawiania się nowych rodzajów urządzeń. W ostatnich latach obserwuje się gwałtowny rozwój elektroniki ubieralnej oraz Internetu rzeczy. Idee te w życie ludzi wprowadzają wszechobecną interakcję z urządzeniami elektronicznymi. Wymusza to opracowanie nowych materiałów, które pozwolą spełnić wymagania technologiczne urządzeń [1, 2]. Jedną z możliwości są materiały kompozytowe. Szczególnie popularne są układy z polimerową osnową [3]. Kompozyty takie mogą spełniać wiele funkcjonalnych zadań. Możliwe jest stworzenie kompozytów przewodzących, półprzewodnikowych (które będą mogły spełniać role czujników, przykładem może być rozciągliwy czujnik naprężenia). Dodatkowe zalety takich materiałów to ich wysoka elastyczność oraz właściwości mechaniczne [4-6].

Kompozyty hybrydowe

Kompozyty hybrydowe są materiałami, w skład których wchodzi dwa lub więcej wypełniacze, które są umieszczone w matrycy polimerowej. Możliwe jest użycie wypełniaczy proszkowych o różnych rozmiarach ziaren bądź różnych włókien [7, 8]. Pozwala to poprawić właściwości mechaniczne oraz uzyskać dodatkowe, korzystne cechy materiału. Potwierdzają to również symulacje numeryczne [9-11]. Właściwości te są także szczegółowo analizowane doświadczalnie. Podczas statycznej próby rozciągania proces hybrydyzacji kompozytu może mieć wpływ na zjawiska pęknięcia [12]. Wyniki doświadczalne potwierdzają również że istotne są rodzaj i efekt synergiczny pomiędzy dwoma wypełniaczami [13].

Głównymi materiałami w elektronice ubieralnej są polimery przewodzące. Ich największą wadą są wysokie koszty wytwarzania. Z tego względu poszukuje

¹ bartlomiej.nowacki@polsl.pl, Katedra Technologii Materiałowych, Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Śląska, <http://polsl.pl/rm3>.

się materiałów, które pozwolą obniżyć koszty produkcji urządzeń ubieralnych. Takimi materiałami mogą być kompozyty hybrydowe [14]. Z tego względu prowadzone są szeroko zakrojone badania nad nowymi materiałami do zastosowania w elektronice ubieralnej. Mogą się one cechować lepszymi właściwościami przetwórczymi względem obecnie używanych materiałów. Przykładem może być kompozyt przewodzący w osnowie termoplastycznego polimeru, który pozwala się dowolnie kształtować podczas procesu formowania wtryskowego. W niektórych przypadkach może on zastąpić obwody elektroniczne, zwłaszcza w mikroelementach [15]. Stosując układy kompozytowe z dwoma lub więcej wypełniaczami, można poprawić nie tylko parametry elektryczne, ale również termiczne. Jest to niezwykle istotne ze względu na komfort użytkownika urządzeń ubieralnych. Parametry termiczne można poprawić dodając wypełniacz węglowy do kompozytu przewodzącego, bazującego na wypełniaczu metalowym [16].

Możliwe jest również zastosowanie takich materiałów jako czujniki. Przykładem może być kompozyt tlenku cynku i nanorurek węglowych w osnowie elastomerowej, który pod wpływem odkształcenia zmienia swoje parametry elektryczne. Umożliwia to wykrywanie dotyku i ciśnienia przyłożonego do czujnika [17]. Efekty synergiczne pomiędzy wypełniaczami kompozytu najkorzystniej oddziałują w zastosowaniach generatorów energii dla elektroniki ubieralnej. Układy te mogą pozwolić działać takim układom bez konieczności ich ładowania i stosowania stosunkowo dużych baterii. Przykładem może być piezo- tryboelektryczny generator. Dzięki tarciu i zmiennemu naciskowi generator może zapewnić minimalną ilość energii niezbędną do pracy urządzenia elektroniki ubieralnej podczas ruchu jego użytkownika [18].

Kompozyty przewodzące

Kompozyty przewodzące są to materiały kompozytowe wykazujące właściwości przewodnictwa elektrycznego. Zazwyczaj kompozyt przewodzący składa się z nieprzewodzącej matrycy i przewodzącego wypełniacza. Kompozyty przewodzące wykazują wiele zalet: wytrzymałość zmęczeniowa, odporność na korozję, wysoka wytrzymałość, prostota w przetwórstwie materiału [19, 20]. Jedną z metod uzyskiwania wysoko przewodzących kompozytów jest wytwarzanie kompozytów warstwowych polimer-metal, gdzie warstwa metalowa jest często napyłana, aby uzyskać możliwie cienką warstwę. Kompozyty wyprodukowane w taki sposób cechują się niezrównaną przewodnością, lecz budowa ich niekorzystnie wpływa na maksymalne odkształcenia materiału. Po jego przekroczeniu materiał traci właściwości przewodzące [21]. Kompozyty przewodzące mogą również być stosowane jako czujniki; szczególnie w osnowach elastomerowych. Zastosowanie takiej osnowy znacząco poprawia parametry mechaniczne. Przykładem może być elastyczny czujnik rezystancyjny, który pod wpływem przyłożonego naprężenia zmienia swoją rezystancję. Dużą zaletą takiego układu jest niezwykle niska cena, która sprawia że możliwe będzie szerokie wdrożenie urządzeń ubieralnych [22, 23].

Możliwe jest również tworzenie kompozytów przewodzących bez polimeru. Materiały te cechują się bardzo korzystnymi właściwościami funkcjonalnymi. Problemy to jednak znacznie gorsza wytrzymałość mechaniczna oraz skomplikowany proces przetwórczy. Przykładem takiego materiału może być kompozyt ZnO-MgO, który może zostać wykorzystany jedynie jako niewielkich rozmiarów czujnik w technologiach ubieralnych [24].

Podsumowanie obecnego stanu wiedzy

Na poprzednich stronach opisano nowe, intensywnie rozwijające się dziedziny technologii. Internet rzeczy i elektronika ubieralna wymagają rozwoju materiałów spełniających wyśrubowane wymagania. We wstępie przedstawiono różne możliwości zastosowania kompozytów hybrydowych w elektronice ubieralnej. Skupiają się one głównie na czujnikach i wysoko przewodzących obwodach. Jedyne bierne elementy obwodu elektrycznego, jakie omówiono to rezystory o zmiennej rezystancji. Tworzy to lukę dla cienkowarstwowych kompozytów o stosunkowo wysokiej wytrzymałości mechanicznej oraz wysokim oporze. Układy takie mogą być stosowane w elementach obwodu RLC przy zachowaniu elastyczności, co jest niezwykle istotne w elektronice ubieralnej. W dalszej części pracy przedstawiono próbę opracowania kompozytu hybrydowego, o spełniającego wyżej opisane wymagania.

2. Materiały

Przygotowano cztery serie próbek pomiarowych. Każda składała się z 5 próbek do badań mechanicznych oraz próbki do badań mikroskopowych i elektrycznych. Głównym składnikiem był silikon Xiameter 4234-T4 firmy Dow Corning (USA). Głównym wypełniaczem był natomiast grafit płatkowy firmy B&K (Polska). Wypełniaczem dodatkowym były proszki: miedzi, żelaza, żelaza karbonylowego, tlenku żelaza (Fe_3O_4). Wypełniacze dodatkowe pozyskano z firmy Onyxmet (Polska). Poniżej w tabeli 1 przedstawiono opisany skład kompozytów. Na każde 100 g materiału dodano 30 g grafitu oraz 10 g wypełniacza dodatkowego.

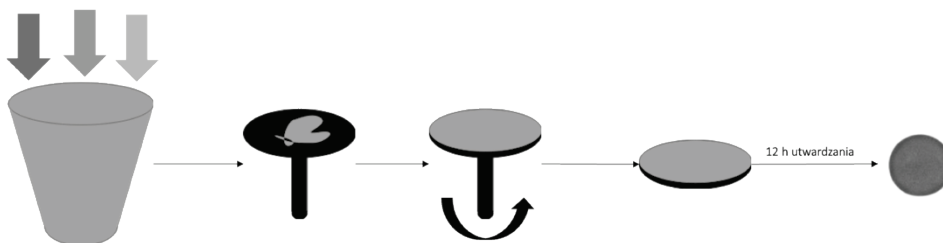
Tabela 1

Skład przygotowanych próbek

Próbka	Cu/Grafit	Fe/Grafit	FeK/Grafit	Fe ₃ O ₄ /Grafit
Silikon [%]	100	100	100	100
Grafit [%]	30	30	30	30
Dodatkowy wypełniacz [dodatkowe 10%]	Proszek miedzi	Proszek żelaza	Proszek żelaza karbonylowego	Proszek tlenku żelaza

Źródło: [opracowanie własne]

W plastikowym pojemniku zmieszano silikon wraz z katalizatorem. Do pojemnika z silikonem dodano grafit. Następnie intensywnie mieszano przez 5 minut. W kolejnym etapie dodawano wypełniacz proszkowy (10% wagowo) i ponownie intensywnie mieszano przez 5 minut. Kolejnym etapem było przetworzenie masy w ciekłą folię. W tym celu wykorzystano powlekarke wirową SPIN150i-PTFE firmy Polos (Holandia). Proces przebiegał przez 30 sekund z prędkością obrotową równą 1500 rpm/min. Następnie odczekano 12 godzin aż silikon się utwardzi. Ostatnim etapem wytwarzania próbek było usunięcie podłoża. Poniżej przedstawiono proces wytwarzania oraz przykład otrzymanej próbki.



Rys. 1. Proces wytwarzania folii [opracowanie własne]

Fig. 1. Film production process [own study]



Rys. 2. Przykładowy hybrydowy kompozyt elastyczny [opracowanie własne]

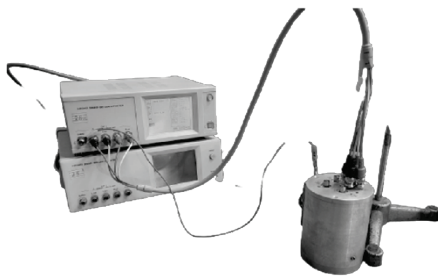
Fig. 2. An example of a hybrid elastic composite [own study]

3. Metody badań

Badania mikrostruktury wykonano na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) Phenom ProX firmy Thermo Scientific (USA). Zdjęcia wykonano przy wykorzystaniu trybu elektronów wstecznie rozproszonych

(BSD) z przyspieszeniem elektronów 15kV. Obrazy przedstawiają próbki z przybliżeniem z zakresu 410-470x. Badania elektryczne przeprowadzono z wykorzystaniem metody spektroskopii impedancyjnej. Układ pomiarowy działał na podstawie miernika RLC 3522-50 LCR firmy Hioki (Japonia). Miernik został połączony z oprogramowaniem akwizycyjnym napisanym w środowisku LabView firmy National Instruments (USA), który umożliwił automatyczne przetwarzanie danych pomiarowych. Próbkę umieszczono w pojemniku ekranującym, co jest niezwykle istotne przy pomiarach wartości wielkości występujących w omawianym kompozycie. Pomiar wykonano przy napięciu 1 wolta. Układ wraz z przykładową próbką przedstawiono na rysunku poniżej. Badania mechaniczne przeprowadzono na maszynie do rozciągania AGX-V 50kN firmy Shimadzu (Japonia). Próbę wykonano na próbkach prostokątnych o szerokości i wysokości 25 mm oraz grubości zależnej od grubości folii. Badanie wykonano z prędkością 50 mm/min. Próbę przeprowadzono na seriach składających się z 5 próbek, w celu uzyskania wyników statystycznie poprawnych. Poniżej przedstawiono wykorzystane w badaniach urządzenie oraz przykładową próbkę wraz z mechanizm ich zrywania.

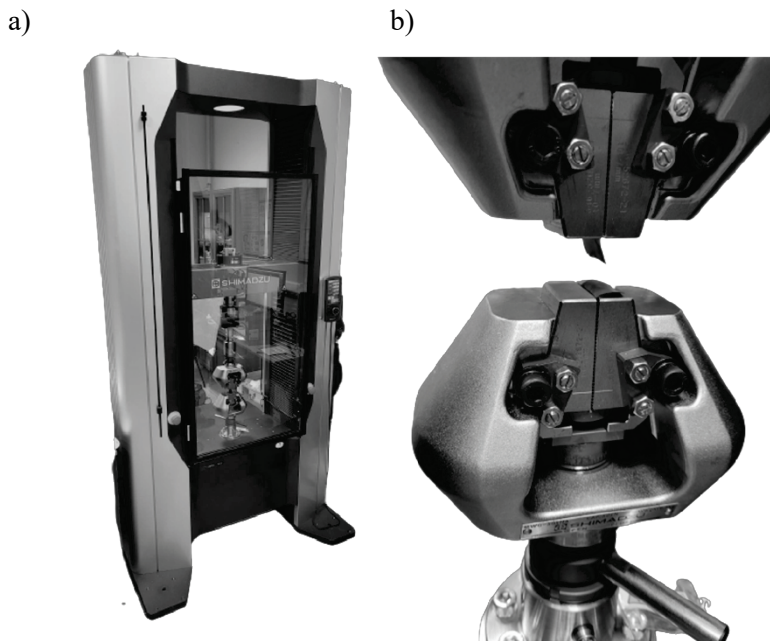
a)



b)



Rys. 3. a) spektroskop impedancyjny, b) przykładowa próbka [opracowanie własne]
Fig. 3. a) impedance spectroscopy, b) example of sample [own study]



Rys. 4. a) układ wykorzystany do pomiarów mechanicznych, b) przykładowa próbka [opracowanie własne]

Fig. 4. System used for mechanical measurements, b) example of sample [own study]

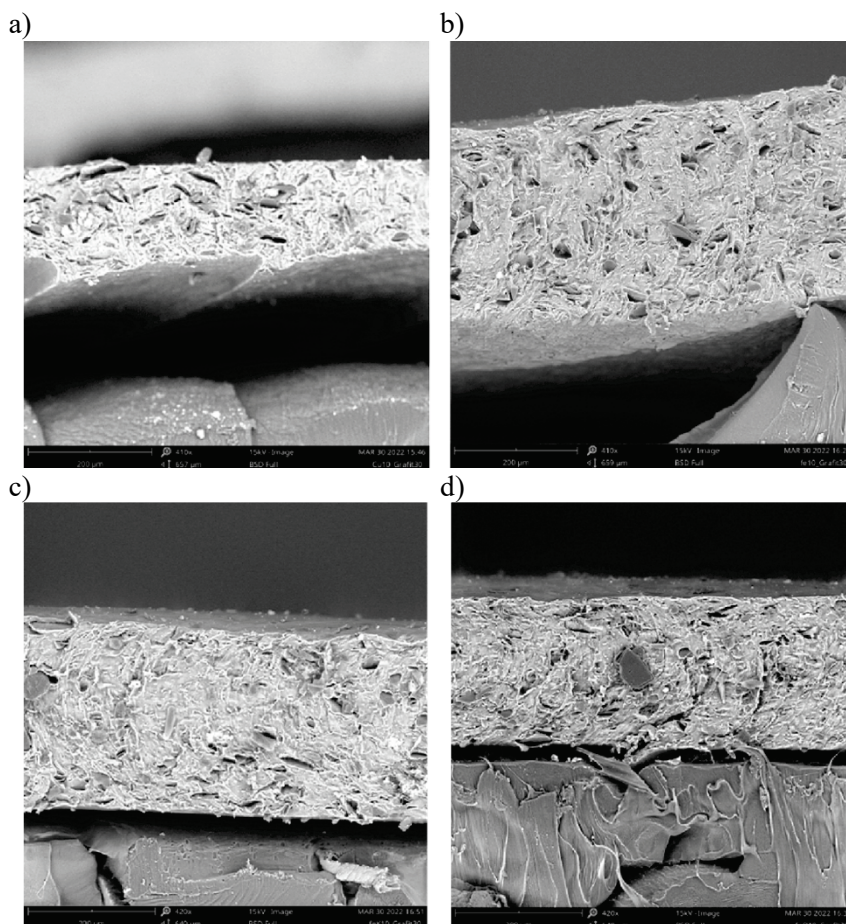
4. Wyniki

W rozdziale przedstawiono i omówiono wyniki badań. W pierwszej kolejności opisano wyniki badań grubości uzyskanych folii. Omówiono wpływ rodzaju i wielkości wypełniaczy na grubości folii. Dodatkowo zaprezentowano mikrostrukturę kompozytu. Następnie przedstawiono i omówiono wyniki badań mechanicznych. Jako ostatnie zostały przeanalizowane wyniki z spektroskopii impedancyjnej.

Grubość kompozytu

Poniżej zaprezentowano przykładowe zdjęcia SEM folii kompozytowych. Na zdjęciu 5a i 5c można zauważyć znacznie większe cząstki niż na 5b i 5d. W przypadku próbki Cu/Grafit wynika to z wielkości cząstek miedzi, natomiast w przypadku FeK/Grafit jest to spowodowane momentami magnetycznymi proszku żelaza karbonylowego i silnej podatności do zbijania się cząstek w dipole magnetyczne. Nierówności dolnej części próbki, widoczne na zdjęciu 5a, wynikają z charakterystyki podłoża, na którym była ona wytwarzana. Niezależnie od wykorzystanych wypełniaczy zawsze uzyskano gładką powierzchnię. Świadczy to o dużej podatności kompozytu do przetwórstwa

metodą powlekania wirowego. Widoczne jest również równomierne rozmieszczenie cząstek w całym przekroju próbek, co jest istotne dla prawidłowego przewodnictwa elektrycznego.



Rys. 5. Przykładowe zdjęcia folii kompozytowych wykonanych w poprzek: a) Cu/Grafit, b) Fe/Grafit, c) FeK/Grafit, d) Fe₃O₄/Grafit [Opracowanie własne]

Fig. 5. Examples of composite foils made across: a) Cu/Graphite, b) Fe/Graphite, c) FeK/Graphite, d) Fe₃O₄/Graphite [own study]

W tabeli 2 i na wykresie poniżej (rys. 6) zaprezentowano wyniki pomiarów grubości. Najgrubszą folię uzyskano dla kompozytu FeK/Grafit. Może to wynikać z dużego stopnia aglomeracji cząstek, jednak jest ona stosunkowo przewidywalna. Dzięki temu kompozyt zachowuje stosunkowo niskie odchylenie standardowe, co świadczy o równej grubości. Najcieńsza folia została wytworzona dla kompozytu Cu/Grafit. Może to wynikać ze zbyt dużego rozmiaru cząstek, co nie sprzyja wytwarzaniu układów cienkowarstwowych metodą powlekania wirowego. Dla kompozytu Fe₃O₄/Grafit uzyskano

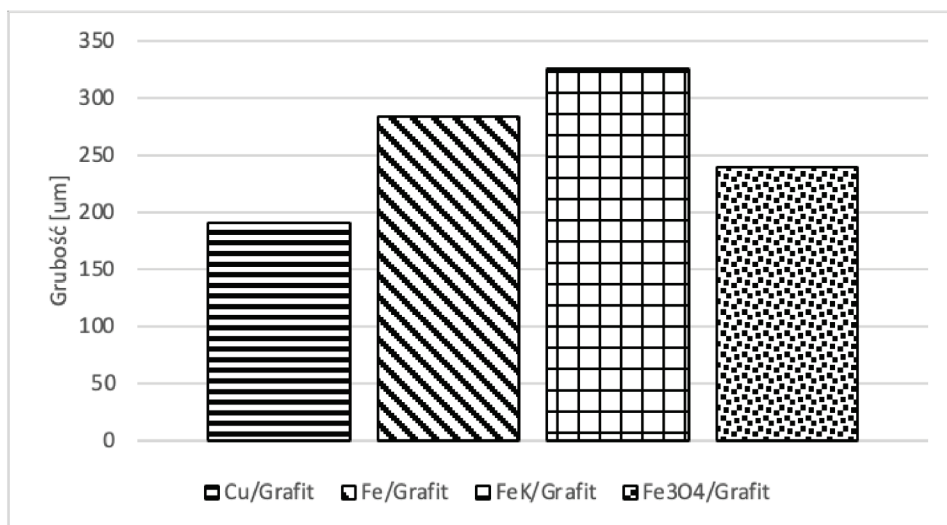
najmniejsze odchylenie, co świadczy o największej jednorodności i powtarzalności wytwarzania folii dla takiego kompozytu. Jest to niezwykle istotna cecha w przypadku przyszłych zastosowań materiału w elektronice ubieralnej.

Tabela 2

Wpływ wypełniacza dodatkowego na średnią grubość folii

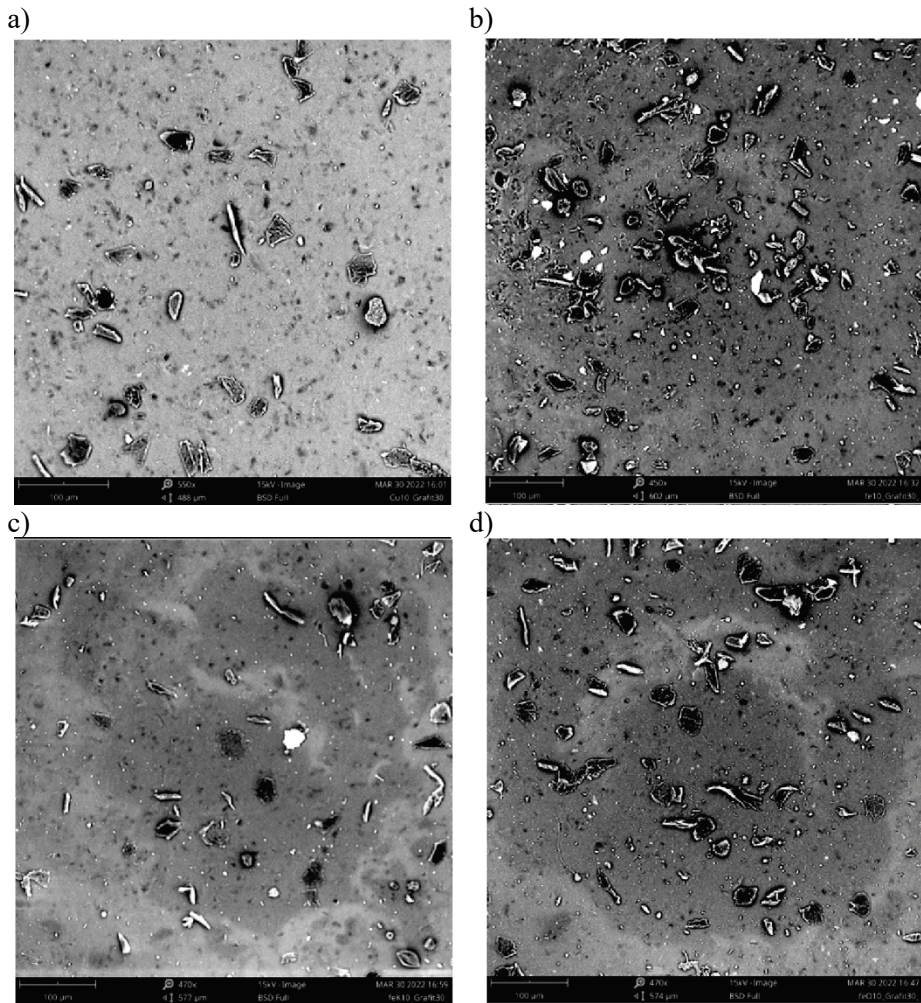
Próbka	Cu/Grafit	Fe/Grafit	FeK/Grafit	Fe ₃ O ₄ /Grafit
Grubość [μm]	191.00	284.11	326.11	239.11
Odchylenie standardowe [μm]	45.58	44.21	25.47	11.91

Zródło: [opracowanie własne]



Rys. 6. Wpływ wypełniacza dodatkowego na średnią grubość folii [opracowanie własne]
Fig. 6. Influence of additional filler on the average film thickness [own study]

Poniżej zaprezentowano obrazy SEM powierzchni próbek. Zdjęcia dodatkowo potwierdzają wcześniej opisane wnioski. Zdjęcie 7a przedstawia kompozyt Cu/Grafit, widoczne są jedynie duże cząstki miedzi. Zdjęcia 7b i 7c przedstawiają odpowiednio Fe/Grafit oraz FeK/Grafit. Można zauważyć dużą podatność do aglomeracji, szczególnie dla próbki z żelazem karbonylowym. Próbka z żelazem cechuje się również dość dużą aglomeracją, jednak jest w niej większa ilość średnich i drobnych cząstek. Największą równomiernością cząstek w całym kompozycie cechuje się układ Fe₃O₄/Grafit.



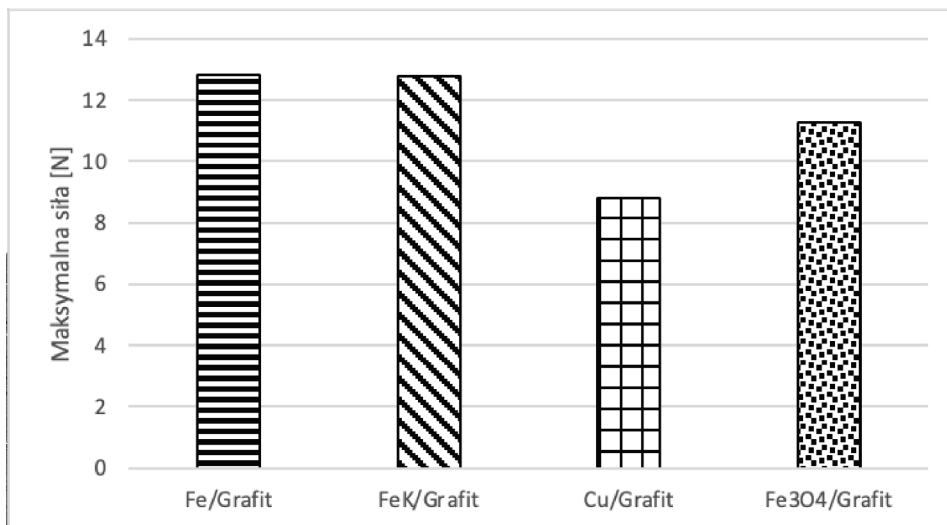
Rys. 7. Obrazy SEM próbek: a) Cu/Grafit, b) Fe/Grafit, c) FeK/Grafit, d) Fe₃O₄/Grafit [opracowanie własne]

Fig. 7. SEM images of samples: a) Cu/Graphite, b) Fe/Graphite, c) FeK/Graphite, d) Fe₃O₄/Graphite [own study]

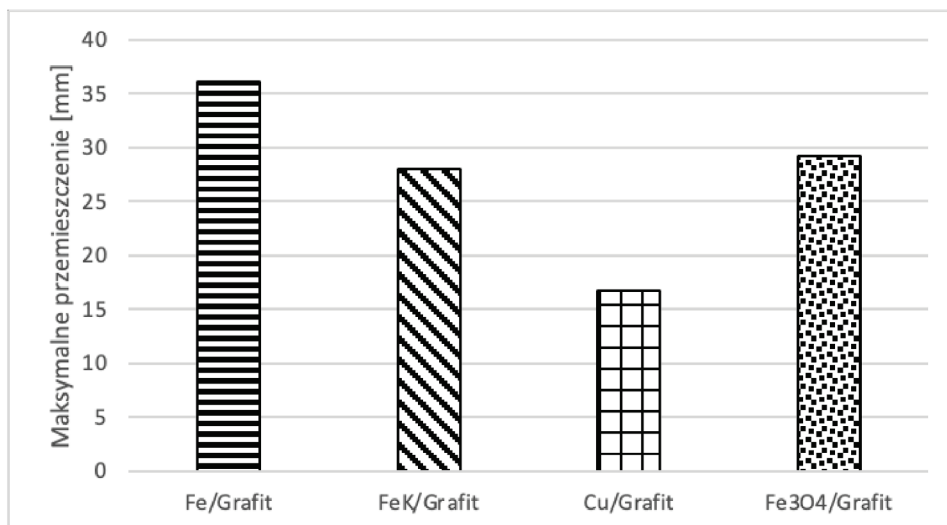
Właściwości mechaniczne

Poniżej przedstawiono wyniki dla statycznej próby rozciągania. Na rysunkach pokazano maksymalne odkształcenie oraz siłę. Duży rozmiar cząstek negatywnie wpływa na wydłużenie próbki w statycznej próbie rozciągania. Szczególnie widoczne jest to, gdy porówna się próbki Fe/Grafit oraz FeK/Grafit. Cząstki dodane w tych kompozytach nie różnią się wielkością cząstek, a jedynie stopniem ich aglomeracji. Widoczna jest znaczna zmiana wydłużenia próbki, przy jednoczesnej niewielkiej zmianie maksymalnej siły podczas rozciągania. Próbki te okazały się również najwytrzymalsze. Próbka z tlenkiem żelaza

okazała się nieznacznie mniej wytrzymała na rozciąganie niż próbki z żelazem. Najmniej korzystnymi właściwościami mechanicznymi cechuje się próbka z miedzią. Wynika to głównie z rozmiaru proszku miedzi. Na kształt wyników nieznaczny wpływ może mieć również grubość próbek, co najczęściej skutkuje występowaniem efektu skali. Widoczne jest jednak znaczne zmniejszenie maksymalnego przemieszczenia, na co ma wpływ wielkość cząstek.



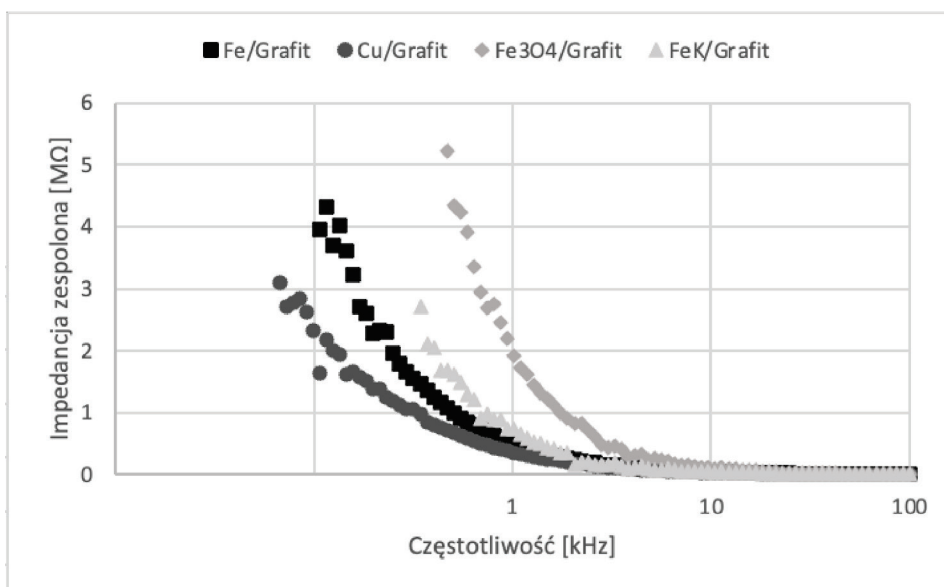
Rys. 8. Maksymalna siła w zależności od wypełniacza dodatkowego [opracowanie własne]
Fig. 8. Maximum force depending on the additional filler [own study]



Rys. 9. Maksymalne przemieszczenie w zależności od wypełniacza dodatkowego [opracowanie własne]
Fig. 9. The maximum displacement depending on the additional filler [own study]

Właściwości elektryczne

Poniżej umieszczono wykresy Bodego. Wykres amplitudowy przedstawia zależność impedancji próbki względem częstotliwości. Najmniejszy opór stawia próbka z miedzią. Wynikać to może z dobrej przewodności miedzi. Może to być też spowodowane geometrią próbek, która faworyzowała układy kompozytowe z dużymi cząsteczkami. Na przewodność w kompozycie Cu/Grafit korzystnie wpływał mały rozmiar płatków grafitu. Płatki wypełniały przestrzenie pomiędzy miedzią dodatkowo zmniejszając impedancję. Próbki z żelazem i żelazem karbonylowym cechują się zbliżonym oporem, jednak wpływ wolnych przestrzeni w próbce FeK/Grafit uniemożliwił pomiary w pełnym spektrum częstotliwości. Wewnątrz materiału wolne przestrzenie tworzą układy dielektryczne uniemożliwiające przepływ prądu. Próbka Fe₃O₄/Grafit cechuje się największym wzrostem rezystancji wraz ze zmniejszeniem się częstotliwości. Kompozyt ten najbardziej nadaje się do układów wysoko oporowych. Materiał wykazuje liniową zależność w zakresie od 800 Hz do 1 kHz.

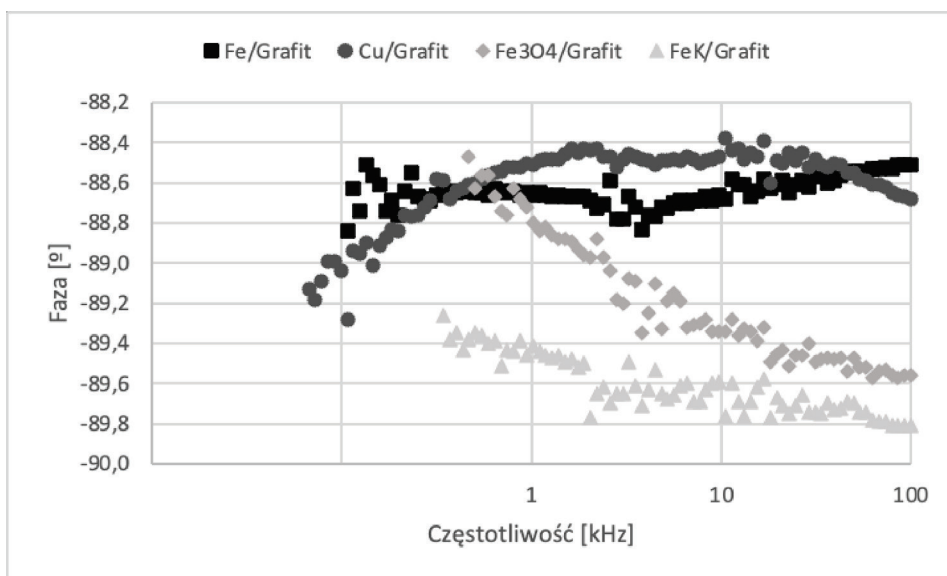


Rys. 10. Wykres amplitudowy impedancji zespolonej [opracowanie własne]

Fig. 10. Amplitude diagram of the complex impedance [own study]

Na wykresie fazowym można zauważyć zmianę przesunięcia fazowego względem częstotliwości sygnału. Największą liniowość działania wykazuje kompozyt Fe/Grafit. Na wykresie są widoczne jedynie dwa niewielkie obszary zmiany w formie lokalnych maksimów. Najmniejszą liniowością cechuje się próbka Cu/Grafit. Materiał wykazuje silny wzrost przesunięcia fazowego przy niskich i wysokich częstotliwościach. Jest to niekorzystne ze względów

aplikacyjnych przy sygnale zmiennym. Próbkę FeK/Grafit oraz Fe₃O₄/Grafit wykazują liniową zależność zmiany przesunięcia fazowego względem zmiany częstotliwości. Zjawisko to może być wykorzystane w układach czujników, jednak jest niekorzystne w obwodach RLC. Próbkę z żelazem karbonylowym wykazuje największe przesunięcie fazowe względem wszystkich badanych materiałów. W pewnym zakresie częstotliwości układ cechuje się czysto pojemnościowym sygnałem.



Rys. 11. Wykres fazowy impedancji zespolonej [opracowanie własne]

Fig. 11. Phase diagram of the complex impedance [own study]

5. Wnioski

Wyżej opisany eksperyment pozwolił stworzyć cztery układy kompozytów hybrydowych w elastycznej osnowie. Dzięki temu można było zgłębić i zbadać ich właściwości oraz wpływ czynników na te parametry. Na podstawie przeprowadzonych badań możliwe są następujące wnioski:

- Wielkość cząstek wypełniacza ma duży wpływ na grubość folii wytwarzanych metodą powlekania wirowego. Zbyt duże cząstki negatywnie wpływają na jakość i równomierność uzyskiwanych folii. Parametr ten nie wpływa jednak na jakość górnej powierzchni folii.
- Wielkość cząstek wpływa również na parametry mechaniczne. Duże cząstki negatywnie wpływają na wydłużenie się próbki podczas statycznej próby rozciągania. Nie wpływają jednak, w tak dużym stopniu, na maksymalną siłę podczas przeprowadzania badania.

- Maksymalna siła przyłożona do próbki podczas statycznej próby rozciągania głównie zależy od rodzaju wypełniacza. W przypadku badanych układów, w mniejszym stopniu zależy od wielkości cząstek.
- Najkorzystniejszymi parametrami mechanicznymi cechuje się próbka Fe/Grafit. Najgorszymi parametrami mechanicznymi cechuje się próbka Cu/Grafit. W przypadku próbki FeK/Grafit widoczne jest zmniejszenie wydłużenia, co jest związane z aglomeracją.
- Parametry elektryczne zależą głównie od rodzaju wypełniacza. Grafit skutecznie wypełnia przestrzeń pomiędzy cząstkami wypełniacza dodatkowego. Stopień aglomeracji wpływa na impedancje próbki. Najniższą opornością cechuje się próbka Cu/Grafit.
- Przesunięcie fazowe silnie zależy zarówno od rodzaju, jak i wielkości cząstek. Największą liniowością cechuje się próbka Fe/Grafit. Próbka FeK/Grafit w wąskim zakresie częstotliwości cechuje się właściwościami czysto pojemnościowymi.

Bibliografia

1. Kan Ch., Lam Y.: Future Trend in Wearable Electronics in the Textile Industry, Applied Sciences, 2021.
2. Kumar S., Tiwari P., Zymbler M.: Internet of Things in a revolutionary approach for future technology enhancement: a review, Journal of Big Data, 2019.
3. Harito Ch., Utari L., Putra B., Yulianto B., Purwanto S., Zaidi S., Bavykin D., Marken F., Walsh F.: Review-The Development of Wearable Polymer-Base Sensors: Perspectives, Journal of The Electrochemical Society, 2020.
4. Liu L., Xiang D., Wu Y., Zhou Z., Li H., Zhao Ch., Li Y.: Conductive Polymer Composites Based Flexible Strain Sensors by 3D Printing: A Mini-Review, Frontiers in Materials, 2021.
5. Zhou K., Dai K., Liu Ch., Shen Ch.: Flexible conductive polymer composites for smart wearable strain sensors, SmartMat, 2020.
6. Tee B., Ouyang J.: Soft Electronically Functional Polymeric Composite Materials for a Flexible and Stretchable Digital Future, Advanced Materials, 2018.
7. Thakur V., Thakur M., Pappu A.: Hybrid Polymer Composite Materials, Woodhead, 2017.
8. Jawaid M., Thariq M., Saba N.: Failure Analysis in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites, Woodhead Publishing, 2019.
9. Hong W.: Hybrid Composite Precast Systems: Numerical Investigation to Construction, Elsevier, 2020.
10. Fukuda H.: An advanced theory if the strength of hybrid composites, Journal of Materials Science, 1984.

11. Banerjee S., Sankar B.: Mechanical properties of hybrid composites using finite element method base micromechanics, *Composites Part B: Engineering*, 2014.
12. Tavares R.: *Mechanics of hybrid polymer composites*, Universidade do Porto, (Porto) 2015.
13. Noah P., Betebe E., Obame S., Allasra B., Bindjeme M., Atangana A.: Elaboration and Characterization of a Hybrid Composite Material with Two Particles of the Same Size: Coco Shells and Palm Shells, *Open Journal of Composite Materials*, 2020.
14. Prunet G., Pawula F., Fleury G., Cloutet E., Robinson A. J., Hadziioannou G., Pakdel A.: A review on conductive polymers and their hybrids for flexible and wearable thermoelectric applications, *Materials Today Physics*, 2021.
15. Doagou-Rad S., Islam A., Antusch S., Jung J., Klein A., Plewa K., Piottter V.: Investigation of conductive hybrid polymer composites reinforced with copper microfibers and carbon nanotubes produced by injection molding, *Materials Today Communications*, 2019.
16. Yun G., Tang S., Lu H., Zhang S., Dickey M., Li W.: Hybrid-Filler Stretchable Conductive Composites: From Fabrication to Application, *Small Science*, 2021.
17. Kang B., Park S., Ha T.: Wearable Pressure/Touch Sensors Based on Hybrid Dielectric Composites of Zinc Oxide Nanowires/Poly(dimethylsiloxane) and Flexible Electrodes of Immobilized Carbon Nanotube Random Networks, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021.
18. Patnam H., Dudem B., Alluri N., Mule A., Graham S., Kim S., Yu J.: Piezo/triboelectric hybrid nanogenerators based on Ca-doped barium zirconate titanate embedded composite polymers for wearable electronics, *Composites Science and Technology*, 2020.
19. Alemour B., Badran O., Hassan M.: A Review of Using Conductive Composite Materials in Solving Lightening Strike and Ice Accumulation Problems in Aviation, *J. Aerosp. Technol. Manag.*, 2019.
20. Huang Y., Kormakov S., He X., Gao X., Zheng X., Liu Y., Sun J., Wu D.: Conductive Polymer Composites from Renewable Resources: An Overview of Preparation, Properties, and Applications, *Polymers*, 2019.
21. Sim H., Oh Y., Yu Y., Kim S., Kim H.: Super-stretchable polymer-AgPdCu superlattice electrodes for high-performance wearable electronics, *Composites Part B: Engineering*, 2022.
22. Liu H., Li G., Zhang S., Yin R., Liu X., He Y., Dai K., Shan Ch., Guo J., Liu Ch., Shen Ch., Wang X., Wang N., Wang Z., Wei R., Guo Z.: Electrically conductive polymer composites for smart flexible strain sensors: a critical review, *Journal of Materials Chemistry C*, 2018.

23. Lakshminarayana S., Park Y., Park H., Jung S.: High Density Resistive Array Readout System for Wearable Electronics, Sensors, 2022.
24. Balta A., Ertek O., Eker N., Okur I.: MgO and ZnO Composite Thin Films Using the Spin Coating Method on Microscope Glasses, Materials Sciences and Applications, 2015.

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNO-ELEKTRYCZNE HYBRYDOWYCH KOMPOZYTÓW ELASTYCZNYCH

Streszczenie

W artykule przedstawiono opracowanie i badanie cienkowarstwowych hybrydowych kompozytów elastycznych. Metodą powlekania wirowego wytworzono kompozytową folię. Jako osnowę wykorzystano silikon, natomiast wypełnieniem kompozytu był grafit płatkowy (30% wagowo) oraz jeden z wypełniaczy proszkowych (10% wagowo): miedź, żelazo, żelazo karbonylowe, tlenek żelaza (Fe_3O_4). Próbki poddano trzem badaniom. Grubość próbek zweryfikowano z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Parametry elektryczne zbadano z wykorzystaniem spektroskopii impedancyjnej. Właściwości mechaniczne zbadano, wykorzystując statyczną próbę rozciągania. Otrzymane rezultaty badań sugerują najkorzystniejsze właściwości, w przyszłym zastosowaniu, folii z dodatkiem tlenku żelaza (Fe_3O_4). Kompozyt ten cechował się największą powtarzalnością wytwarzania. Zaobserwowano również wpływ stopnia aglomeracji cząstek na wydłużenie folii podczas statycznej próby rozciągania. Wielkość cząstek ma największy wpływ na parametry elektryczne.

Słowa kluczowe: kompozyty hybrydowe, spektroskopia impedancyjna, statyczna próba rozciągania, powlekanie wirowe.

MECHANICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF FLEXIBLE HYBRID COMPOSITES

Abstract

The paper presents the development and testing of thin-film hybrid flexible composites. Composite films were produced by spin coating. Silicon was used as the matrix, while the filling of the composite was flake graphite (30% by weight) and one of the powder fillers (10% by weight): copper, iron, carbonyl iron, iron

oxide (Fe₃O₄). The samples underwent three tests. The thickness of the samples was verified using scanning electron microscopy (SEM). The electrical parameters were investigated using impedance spectroscopy. The mechanical properties were tested using a static tensile test. The obtained research results suggest the most favourable properties, in future use, of the foil with the addition of iron oxide (Fe₃O₄). This composite was characterized by the highest reproducibility of production. The influence of the degree of particle agglomeration on the elongation of the film during the static tensile test was also observed. Particle size has the greatest influence on the electrical parameters.

Keywords: hybrid composites, impedance spectroscopy, static tension test, spin coating.

Przemysław PALACZ¹

ANALIZA PRZEMIESZCZEŃ STALOWEJ BELKI PODCZAS PRÓBY ZGINANIA Z WYKORZYSTANIEM OPTYCZNEGO SYSTEMU POMIAROWEGO ARAMIS SRX

1. Wstęp

Projektując kubaturowe obiekty budowlane, najważniejszym etapem prac jest dobór odpowiedniego rozwiązania konstrukcyjnego, w zależności od przeznaczenia obiektu, a także warunków, w jakich będzie się on znajdował. Przy wyborze odpowiedniego rozwiązania, kluczowe czynniki to koszt wykonania oraz bezpieczeństwo w trakcie eksploatacji. Natomiast na etapie wyboru materiałów, projektanci wybierają takie materiały, aby konstrukcja ważyła jak najmniej, jednocześnie spełniając wszystkie warunki nośności. Konstrukcje żelbetowe w niskich obiektach są często wybierane z uwagi na ekonomię, jednak w przypadku wieżowców lub hal o dużej rozpiętości wykazują się znacznym ciężarem własnym oraz występują trudności w ustawianiu szalunków, co jest pracochłonne i czasochłonne, i w efekcie powoduje, że już nie są tak ekonomiczne jak konstrukcje stalowe [1]. Konstrukcje stalowe z założenia są konstrukcjami prefabrykowanymi, a całą strukturę przestrzenną dzieli się na elementy wysyłkowe, które są wykonywane w zakładach wytwórczych. Połączenia montażowe pomiędzy elementami wysyłkowymi są realizowane jako łączniki mechaniczne, tzw. śruby, co umożliwia łatwy montaż na placu budowy [2]. Zastosowanie konstrukcji stalowych ma znaczenie w strefach sejsmicznych, gdzie siły przenoszone na konstrukcje są wprost proporcjonalne do masy konstrukcji. Stalowe konstrukcje charakteryzują się dużym stosunkiem wytrzymałości do masy własnej oraz mogą ulegać dużym odkształceniom plastycznym przed zniszczeniem [1]. Masa własna konstrukcji stalowych jest mniejsza niż konstrukcji żelbetowych, co znacznie wpływa na obniżenie kosztów fundamentów, a dobór odpowiedniego fundamentu jest bardzo ważny ze względu na bezpieczeństwo eksploatacji budynku. Ten ostatni

¹ przemyslaw.palacz@pcz.pl, Katedra Budownictwa Lądowego, Wydział Budownictwa, Politechnika Częstochowska, <http://wb.pcz.pl/>.

musi być zaprojektowany w taki sposób, aby podłoże gruntowe nie wykazywało odkształceń pod wpływem obciążeń, a to lżejsze konstrukcje znacznie ułatwiają [3].

Rozwój cywilizacji i coraz większe wymagania w zakresie nowych technologii determinują poszukiwanie nowych materiałów czy nowych rozwiązań konstrukcyjnych, m.in. w budownictwie. Wymyślając nowe rozwiązania, dąży się do coraz bardziej efektywnego wykorzystywania materiałów i obiektów, tak aby koszt wykonania i eksploatacji budynków był jak najbardziej ekonomiczny, przy spełnieniu wszystkich wymagań w zakresie kubatury oraz bezpiecznej eksploatacji. W artykule [4] autorzy przedstawili autorskie rozwiązania z wykorzystaniem druku 3D w celu zwiększenia sztywności prętów cienkościennych. W ramach przeprowadzonych badań pokazano, że samozaciskowa wkładka, wykonana w technologii druku 3D, jest skutecznym sposobem na zwiększenie sztywności profili cienkościennych typu C. Takie rozwiązania umożliwiają efektywniejsze wykorzystanie mniejszych przekrojów, co przekłada się na lżejszą i jednocześnie tańszą konstrukcję [4]. Z kolei w artykułach [5-11] autorzy przedstawili sposoby połączeń w konstrukcjach, porównując różne rozwiązania w celu wykazania najbardziej efektywnych rozwiązań, zapewniających odpowiednią nośność. Poprawnie zaprojektowane połączenia montażowe zapewniają odpowiednią redystrybucję sił na poszczególne elementy nośne, przy zachowaniu optymalnych przekrojów zapewniających wystarczającą nośność, a to pozwala efektywnie wykorzystać nośność wszystkich elementów w konstrukcji [5-11].

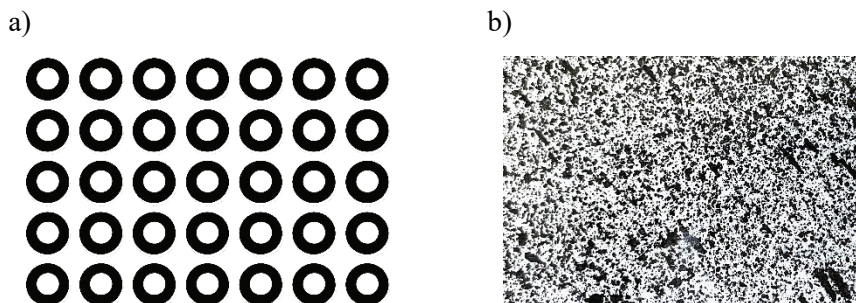
Postęp technologiczny wymusza coraz większe wymagania w zakresie nowych technologii i badania nowych rozwiązań muszą być skuteczne i efektywne. Coraz nowsze zasoby sprzętowe pozwalają na wykonywanie badań, które do tej pory nie mogły być przeprowadzone, a przy zastosowaniu odpowiedniego sprzętu pojawia się możliwość dokładnej analizy przemieszczeń w dowolnym punkcie badanej próbki. Przykładem optycznego systemu pomiarowego jest ARAMIS SRX, opracowany przez niemiecką firmę GOM, który umożliwia pomiary dynamiczne z dużą częstotliwością. W niniejszym artykule przedstawiono przykład i ocenę zastosowania tego systemu przy pomiarach przemieszczeń podczas próby zginania stalowej belki.

2. Charakterystyka systemu pomiarowego ARAMIS SRX

Optyczny system pomiarowy ARAMIS SRX firmy GOM jest przeznaczony do bezkontaktowych pomiarów przemieszczeń i odkształceń w elementach przestrzennych lub płaskich. Aparatura składa się z dwóch kamer rejestrujących zmiany kształtu badanego elementu oraz odpowiedniego oprogramowania przetwarzającego zarejestrowane obrazy. Aparatura ta składa się z dwóch 12-megapikselowych kamer o rozdzielczości 4096x3000 pikseli z możliwością

zapisu do 500 klatek na sekundę. Kamery zamontowane są na belce o szerokości 2 m, a belka jest zamontowana do specjalnego statywu, umożliwiającego odpowiednie ustawienie kamer, w zależności od potrzeby. Przed przystąpieniem do badań system należy skalibrować za pomocą specjalnego oprogramowania oraz specjalnie do tego przeznaczonych wzorców kalibracyjnych. Pierwszym etapem kalibracji jest ustawienie odległości i kąta pomiędzy kamerami, regulując w ten sposób obszar i zakres pomiarów, w zależności od wielkości badanej próbki. Dokładność pomiaru zależy od zakresu pomiarowego, a zakres analizowanego obszaru należy przyjmować zgodnie ze specjalnie do tego zaprojektowanymi płytkami wzorcowymi. Najmniejsza płytka wzorcowa umożliwia analizę obszaru 33x25 mm, a największa, czyli krzyż kalibracyjny umożliwia analizę obszaru 1370x1100 mm [12].

Pomiar wykonywany jest na zasadzie fotogrametrii, czyli na podstawie wykonanych zdjęć określone są współrzędne punktów próbki. Najpierw wykonywane jest zdjęcie referencyjne, czyli zdjęcie próbki w stanie nieodkształconym, a następnie wykonywana jest seria zdjęć odpowiadająca kolejnym etapom badania. Następnie program analizuje współrzędne punktów badanej próbki i na tej podstawie określa przemieszczenia punktów względem zdjęcia referencyjnego. Punkty pomiarowe mogą być zrealizowane za pomocą specjalnych naklejek przyklejonych do próbki (rys. 1a) lub wykonanego specjalnego malowania na próbce w postaci nieregularnego desena (rys. 1b). Program rejestruje współrzędne tych punktów w trakcie całego badania i na tej podstawie można analizować przemieszczenia i odkształcenia na powierzchni badanej próbki [13, 14].



Rys. 1. Rodzaje skanowanych powierzchni przez optyczny system pomiarowy ARAMIS: a) punkty, w postaci naklejek, b) nieregularny deseń, który umożliwia skanowanie powierzchniowe [opracowanie własne]

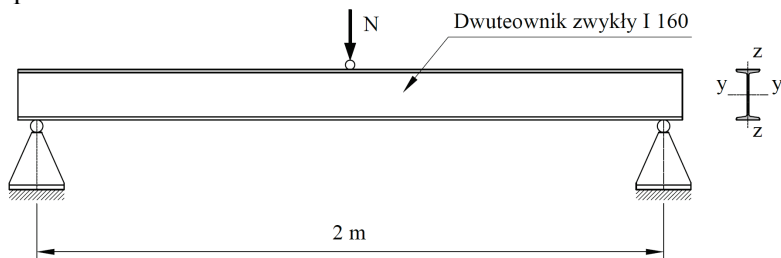
Fig. 1. Types of surfaces scanned by the ARAMIS optical measurement system: a) points, in the form of stickers, b) irregular pattern that enables surface scanning [own study]

Dzięki wysokiej stabilności, niezawodności i szerokiego zakresu zastosowań, system pomiarowy doskonale sprawdzi się w badaniach naukowych, w których wymagana jest najwyższa precyzja pomiarów. Stabilność czujnika oraz wysoka częstotliwość zapisu obrazu, umożliwia precyzyjne trójwymiarowe pomiary przemieszczeń oraz odkształceń, spowodowanych obciążeniami statycznymi lub

dynamicznymi. Za pomocą pomiarów dynamicznych można analizować przemieszczenia pod wpływem krótkotrwałych obciążeń dynamicznych, zarówno małych elementów, jak i elementów konstrukcji w skali naturalnej.

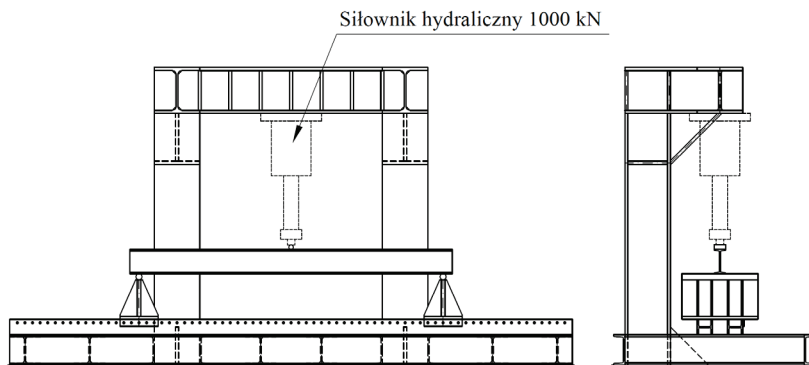
3. Metodyka badań na zginanie stalowej belki

Analizę przemieszczeń przeprowadzono na stalowej belce wykonanej z dwuteownika walcowanego zwykłego I 160 o długości 2,1 m. Belkę ustawiono na podporach rozstawionych w odległości 2 m od siebie. Schemat statyczny analizowanej belki przedstawiono na rys. 2. Próbę zginania belki przeprowadzono na autorskim stanowisku badawczym do badań elementów konstrukcyjnych na zginanie, którego schemat przedstawiono na rys. 3. Stanowisko badawcze jest wyposażona jest w siłownik hydrauliczny o maksymalnej sile nacisku 1000 kN, wyposażony w tensometryczny czujnik siły zamontowany na końcówce tłoczyska oraz w liniowy przetwornik drogi do pomiaru przemieszczeń.



Rys. 2. Schemat statyczny analizowanej stalowej belki [opracowanie własne]

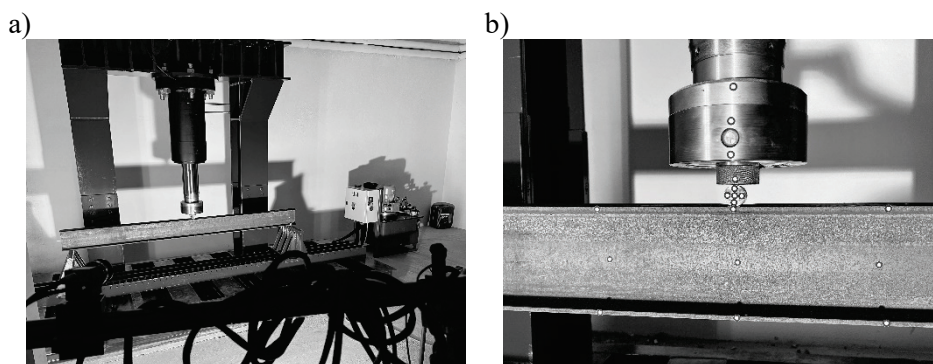
Fig. 2. Static diagram of the analyzed steel beam [own study]



Rys. 3. Schemat autorskiego stanowiska badawczego do prób zginania elementów konstrukcyjnych [opracowanie własne]

Fig. 3. Scheme of the proprietary test stand for bending tests of structural elements [own study]

W celu zapisu pomiarów przemieszczeń w belce, naklejono punkty w postaci naklejek na krawędzi półek oraz w osi środnika, rozstawionych co 20 cm wzdłuż belki. Dodatkowe punkty pomiarowe zamieszczono na końcu tłoczyska siłownika. Punkty pomiarowe są widoczne na rys. 4b. Podczas analizy przemieszczeń próbkę obciążano punktowo z zadaniem przemieszczeniem z prędkością 0,5 mm/s. Zapis obrazów wykonywano z częstotliwością 10 Hz, co pozwoliło na pomiary przemieszczeń w całym zakresie ruchu. Przed rozpoczęciem badania wykonano zdjęcie referencyjne, system Aramis zeskanował punkty pomiarowe, na podstawie których zadano lokalny układ współrzędnych, tak aby przemieszczenia pionowe były równoległe do osi Z. Wykonano próbę zginania belki wymuszając maksymalne przemieszczenie w próbce do 4,5 mm.

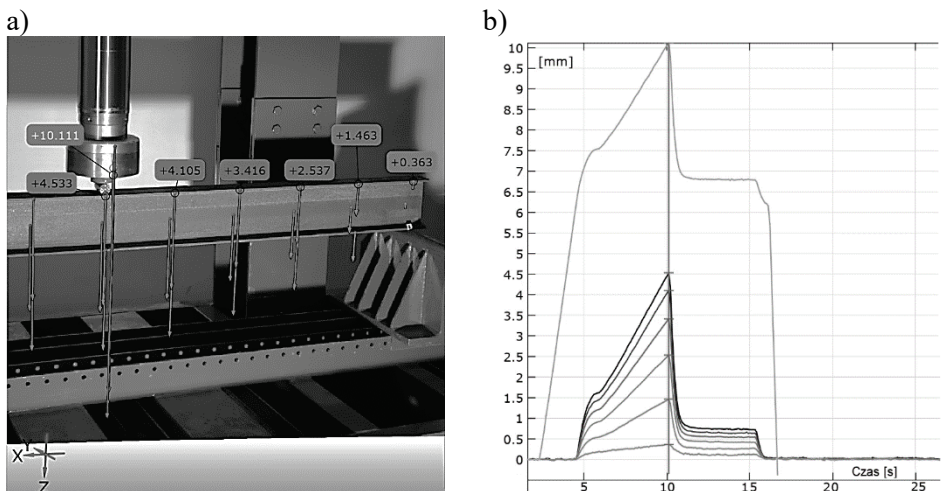


Rys. 4. Fotografie przedstawiające stanowisko badawcze: a) widok stanowiska badawczego, b) widok próbki oraz czujnika siły z naniesionymi punktami pomiarowymi [opracowanie własne]

Fig. 4. Testing stand: a) view of the test stand, b) view of the sample and the force sensor with marked measurement points [own study]

4. Wyniki badań oraz analiza numeryczna

W wyniku przeprowadzonego badania uzyskano wartości przemieszczeń poszczególnych punktów w badanej belce. Na rys. 5a przedstawiono przemieszczenia w postaci przypiętych karteczek do punktów pomiarowych, natomiast na rys. 5b wykres odkształceń punktów pomiarowych uzyskanych z systemu pomiarowego ARAMIS SRX.



Rys. 5. Wyniki odkształceń uzyskane z systemu pomiarowego ARAMIS SRX: a) wartości przemieszczeń punktów prezentowane w postaci przypiętych karteczek, b) wykres przemieszczeń punktów [opracowanie własne]

Fig. 5. Deformation results obtained from the ARAMIS SRX measurement system: a) values of point displacements presented in the form of pinned cards, b) graph of point displacements [own study]

Po wykonanej próbie ugięcia oraz zdjęcia obciążenia, belka wróciła do stanu pierwotnego, nie wykazując żadnych odkształceń.

Dopuszczalne ugięcia w belce na podstawie Eurokodu 3 [15] wyznacza się ze wzoru (1):

$$f_{dop} = \frac{L}{200} = \frac{200 \text{ cm}}{200} = 1,0 \text{ cm} \quad (1)$$

gdzie: f_{dop} – dopuszczalne ugięcie w belce, L – rozpiętość belki.

Natomiast strzałkę ugięcia dla belki jednoprzęsłowej obciążonej siłą skupioną wyznacza się ze wzoru (2):

$$f = \frac{P \cdot L^3}{48 \cdot EI} \quad (2)$$

gdzie: f – strzałka ugięcia w belce, P – siła skupiona, L – rozpiętość belki, E – moduł sprężystości stali 210 GPa, I – moment bezwładności przekroju.

Zatem po przekształceniu wzoru można obliczyć siłę wymuszającą ugięcie belki równe 4,533 mm:

$$P = \frac{f \cdot 48 \cdot EI}{L^3} = 53,403 \text{ kN} \quad (3)$$

gdzie: f – strzałka ugięcia w belce, P – siła skupiona, L – rozpiętość belki, E – moduł sprężystości stali 210 GPa, I – moment bezwładności przekroju.

Mając siłę, można obliczyć moment zginający w belce:

$$M_{Ed} = \frac{P \cdot L}{4} = 26,702 \text{ kNm} \quad (4)$$

gdzie: M_{Ed} – moment zginający w belce od siły skupionej, P – siła skupiona, L – rozpiętość belki.

Warunek nośności belki na zginanie ze zwichrzeniem według Eurokodu 3 [15]:

$$\frac{M_{Ed}}{M_{b, Rd}} = 0,91 \% < 1 \quad (5)$$

gdzie: M_{Ed} – moment zginający w belce od siły skupionej, $M_{b, Rd}$ – nośność belki na zginanie z uwzględnieniem zwichrzenia.

Wymuszając przemieszczenie w belce równe 4,533 mm, belka pracowała w stanie granicznym nośności, zatem nie zostały przekroczone naprężenia w belce, a zmierzone odkształcenia belki wykazały brak odkształceń po zdjęciu obciążenia. Ponadto wykonano pomiar odkształceń dla przemieszczenia równego 8 mm, czyli w stanie granicznym użyteczności, natomiast obliczając stan graniczny nośności, belka była wyężona w 171%. Po zdjęciu obciążenia belka wykazała stałe odkształcenia o wartości 2 mm, zatem uległa ona trwałemu uszkodzeniu.

5. Wnioski

Projektując obiekty inżynierskie, najważniejsze są bezpieczeństwo eksploatacji oraz ekonomia wykonania. Postęp technologiczny oraz coraz większe wymagania determinują poszukiwanie nowych materiałów czy nowych rozwiązań konstrukcyjnych, m.in. w budownictwie. Wymyślając nowe rozwiązania dąży się do coraz bardziej efektywnego wykorzystywania materiałów, tak aby przy spełnieniu warunków nośności koszt wykonania i eksploatacji budynków był jak najbardziej ekonomiczny. Aby móc realizować i wdrażać nowe pomysły, należy je dogłębnie przeanalizować oraz sprawdzić, czy na pewno nowe rozwiązanie jest bezpieczne. Pomagają w tym nowoczesne techniki pomiarowe w tym pomagają, a dzięki takim rozwiązaniom jak optyczny system pomiarowy ARAMIS SRX możliwość wykonywania pomiarów z dokładnością do 0,001 mm w czasie rzeczywistym. W artykule przedstawiono analizę przemieszczeń stalowej belki podczas próby zginania, wykorzystując nowoczesne techniki pomiarowe 3D. Podczas próby zginania system umożliwił badanie przemieszczeń w dowolnych punktach pomiarowych przez cały okres badania oraz umożliwił pomiary deformacji próbek po wykonanym badaniu, co jest kluczowe z punktu widzenia analizy badanych elementów.

Bibliografia

1. Gagandeep, Time and cost comparison of reinforced cement concrete and steel structure, Department of Civil Engineering, Chandigarh University, Mohali, Punjab 2021.
2. A. Kozłowski, Konstrukcje stalowe, Przykłady obliczeń według PN-EN 1993-1, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, 2010.
3. P. Palacz, M. Major, Reviewing modern solutions for the foundations of engineered structures, Zeszyty Naukowe Politechniki Częstochowskiej, Budownictwo 26, 2020.
4. M. Kosiń, I. Major, M. Major, J. Kalinowski, Model tests of bending and torsional deformations of thin-walled profiles stiffened with elements made in 3D printing technology, Case Studies in Construction Materials, vol. 13, December 2020.
5. P. Palacz, I. Major, Strengthening the existing connection of steel beams with a column, MATEC Web Conf., Dynamics of Civil Engineering and Transport Structures and Wind Engineering, 2020.
6. M. Major, J. Nawrot, I. Major, Structural S235 and S355 Steels - Numerical Analysis of Selected Rods Connection, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019.
7. I. Major, M. Major, K. Kuliński, The Influence of High-Strength Bolts Stiffening on Flange Connection Behaviour, Engineering Transactions, 67, 2, pp. 199-211, 2019.
8. I. Major, M. Major, Z. Respondek, Dynamical analysis of steel point connectors used for fixation of glass façades, Archives of Metallurgy and Materials 63, 2018.
9. I. Major, M. Major, Z. Respondek, Double-arm steel connector of glass façades, XXII International Scientific Conference "Construction the Formation of Living Environment" (FORM-2019), E3S Web of Conferences 97, vol. 97, 2019.
10. Zainal, S.M.I.S., Hejazi, F. & Rashid, R.S.M. Enhancing the Performance of Knee Beam–Column Joint Using Hybrid Fibers Reinforced Concrete, International Journal of Concrete Structures and Materials, vol 15, 20, 2021.
11. Haibo Yang, Performance analysis of semi-rigid connections in prefabricated high-rise steel structures, Structures, vol. 28, 2020.
12. ARAMIS User Manual, GOM mbH, Mittelweg 7-8 D-38106 Braunschweig.
13. Z.L. Kowalewski, L. Dietrich, M. Kopeć, T. Szymczak, P. Grzywna, Nowoczesne systemy optyczne w badaniach mechanicznych – budowa, działanie, zastosowania, XXII Seminarium Nieniszczące Badania Materiałów, Zakopane 2016.

14. C. Ajdukiewicz, M. Gajewski, P. Mossakowski, Zastosowanie systemu optycznej korelacji obrazu "ARAMIS" do identyfikacji rys w elementach betonowych, Transcomp – 14th International Conference Computer Systems Aided Science, Industry and Transport, Transcomp, Zakopane 2010.
15. PN-EN 1993-1-1:2006 Eurokod 3: Projektowanie konstrukcji stalowych – Część 1-1: Reguły ogólne i reguły dla budynków.

ANALIZA PRZEMIESZCZEŃ STALOWEJ BELKI PODCZAS PRÓBY ZGINANIA Z WYKORZYSTANIEM OPTYCZNEGO SYSTEMU POMIAROWEGO ARAMIS SRX

Streszczenie

W artykule przedstawiono analizę przemieszczeń stalowej belki podczas próby zginania z wykorzystaniem optycznego systemu pomiarowego ARAMIS SRX. Jest to system pomiarowy składający się z dwóch kamer o wysokiej rozdzielczości, umożliwiający pomiary przemieszczeń i odkształceń spowodowanych oddziaływaniami statycznymi lub dynamicznymi. Możliwości systemu pomiarowego przedstawiono podczas próby obciążenia belki na stanowisku badawczym do prób zginania, odczytując wartości przemieszczeń w punktach pomiarowych.

Słowa kluczowe: zginanie, przemieszczenia belki, konstrukcje stalowe, ARAMIS SRX.

ANALYSIS OF THE DISPLACEMENT OF A STEEL BEAM DURING A BEND TEST USING THE ARAMIS SRX OPTICAL MEASUREMENT SYSTEM

Abstract

The article presents an analysis of the displacement of a steel beam during a bending test with the use of the ARAMIS SRX optical measuring system. It is a measuring system consisting of two high-resolution cameras that enables the measurement of displacements and deformations caused by static or dynamic interactions. The capabilities of the measurement system were presented during the beam load test on the bending test stand, reading the displacement values at the measuring points.

Keywords: bending, beam displacement, steel structure, ARAMIS SRX.

Anna PIELOCH¹

PRZEGLĄD WYBRANYCH BADAŃ NAD EMPOWERMENTEM I SATYSFAKCJĄ Z PRACY. STAN WIEDZY I IMPLIKACJE PRAKTYCZNE W KONTEKŚCIE IV REWOLUCJI PRZEMYSŁOWEJ

1. Wprowadzenie

Poszukiwanie związków pomiędzy tak złożoną i nieoczywistą koncepcją, jaką jest empowerment a innymi zmiennymi, istotnymi z punktu widzenia praktyki zarządzania, stało się przedmiotem wielu współczesnych badań. Tematem równie aktualnym i eksplorowanym w kręgach naukowych wachlarza dyscyplin jest IV rewolucja przemysłowa i jej wpływ oraz konsekwencje, jakie przynosi wdrażanie swoistych dla niej rozwiązań. Niniejsza publikacja stanowi podsumowanie przeglądu literatury indeksowanej w bazach Elsevier Scopus oraz Web of Science zawierających wyniki badań nad relacją między empowermentem a satysfakcją z pracy w uczelniach wyższych oraz próbę identyfikacji implikacji praktycznych w kontekście wdrażania w uczelniach rozwiązań, jakie umożliwia postęp związany z trwającą IV rewolucją przemysłową.

2. Empowerment – konceptualizacja pojęcia

Empowerment jako pojęcie związane z zarządzaniem w bazach naukowych pojawia się od lat 90. Analiza źródeł bibliograficznych przeprowadzona w okresie od 06.04.2021 r. do 14.01.2022 r. oparta na wyszukiwaniu w bazie Elsevier Scopus dla wyszukiwania w zakresie: słowa kluczowe, streszczenie, tytuł z użyciem słowa „empowerment” pokazuje 56 554 wyniki. Pierwsze publikacje w bazie datowane są na 1974 rok lecz dopiero w latach 90. ich liczba osiągnęła wynik 100 i z każdym kolejnym rokiem zaczęła znacząco wzrastać,

¹ Anna.Pieloch@polsl.pl, Międzynarodowe Centrum Badań Interdyscyplinarnych, Politechnika Śląska.

osiągając w 2022 roku wynik przekraczający 50 tys. pozycji ogółem. Po raz pierwszy słowa tego jako słowa klucz użyto w 1982 roku [1], lecz podobnie jak wcześniej wzrost tendencji zaczął pojawiać się w latach 90., a wyraźnie zauważyć go można po 2000 roku. Biorąc pod uwagę obszar zgrupowany w bazie jako biznes, zarządzanie i rachunkowość, pierwsze publikacje pojawiły się w 1989 roku, po którym następował stopniowy wzrost liczby publikacji, osiągając w 2022 roku liczbę 3156 pozycji. Powyższe świadczy o dynamicznie rosnącym zainteresowaniu tą tematyką wśród badaczy.

Naukowcy definiują pojęcie empowerment w kilku różnych kategoriach. J.A. Conger oraz R.N. Kanungo, pionierzy badań nad empowermentem, zdefiniowali go jako „proces zwiększania poczucia skuteczności własnej wśród członków organizacji dzięki zidentyfikowaniu warunków, które powodują niemoc i ich usunięciu – zarówno przez wykorzystanie odpowiednich praktyk organizacyjnych, jak i nieformalnych technik zapewniania informacji na temat efektywności własnej pracowników (self-efficacy information)” [2].

Thomas i Velthouse (1990) skonceptualizowali empowerment w kategoriach motywacji wewnętrznej, twierdząc, że stopień w jakim jednostki są wewnętrznie zmotywowane do zaangażowania się w działanie zależy od stopnia, w jakim mają one poczucie:

- wpływu: „mogę coś zmienić”,
- kompetencji: „jestem dobry w tym, co robię”,
- znaczenia: „zależy mi na tym, co robię”,
- wyboru: „mogę zdecydować o tym, co robię”.

W tym ujęciu empowerment jest związany z autonomią, rozumianą jako możliwość działania zgodnego ze swoimi wartościami i interesami i mającą możliwość elastycznego dostosowywania się do zewnętrznych struktur [3].

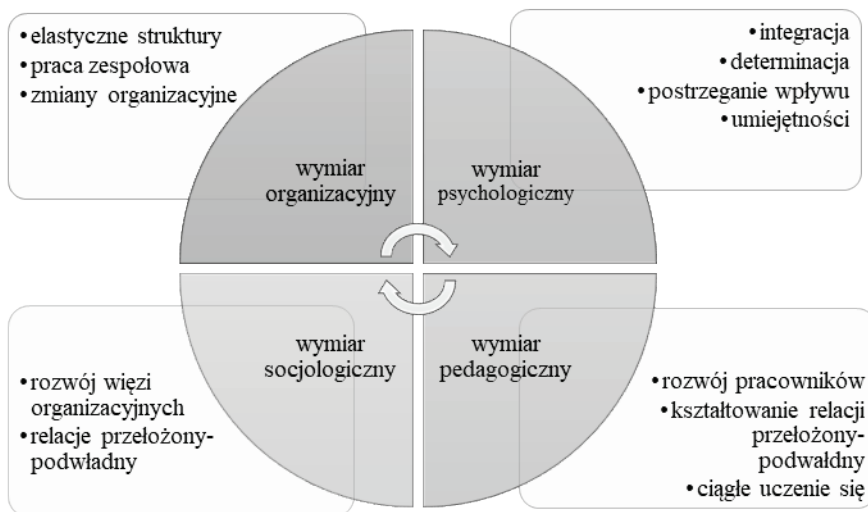
Obok opisanego konstruktów motywacyjnych wyróżnić można także ujęcie psychologiczne. Według Bugdola „Empowerment to sposób zarządzania zasobami ludzkimi, który obejmuje aspekty psychologiczne i strukturalne delegowania władzy, autonomii i zagadnienia pozbywania się strachu w procesach decyzyjnych” [4].

Takie ujęcie zaproponowali w 2001 roku również Lee i Koh, klasyfikując empowerment w dwóch, wzajemnie zależnych wymiarach, tj. środowiskowym oraz psychologicznym. Wymiar środowiskowy, inaczej strukturalny, opiera się na dokonywaniu przez przełożonych, delegacji władzy i zadań podwładnym, oraz stanu psychicznego podwładnych wynikającego z decyzji przełożonych – jako wymiar psychologiczny [5]. A. Wilkinson zauważa, że mimo różnorodności w rozumieniu pojęcia i koncepcji empowermentu, wszędzie interesy pracowników i pracodawców są trwale ze sobą połączone [6].

Warta przytoczenia jest kolejna definicja sformułowana przez M. Bugdola (2006), który wskazał też, że empowerment to „koncepcja, która polega między innymi na delegowaniu władzy i uprawnień, wykorzystaniu wiedzy, jaką mają pracownicy”. Na koncepcję empowermentu w rozumieniu Bugdola składają się cztery wymiary: organizacyjny i psychologiczny oraz dodatkowo pedagogiczny

i socjologiczny [4]. Elementy określające wymienione wymiary wskazano na rysunku 1.

Empowerment w kategoriach zarządzania to zatem (zgodnie z ujęciami badaczy) nie tylko przywództwo oparte na delegowaniu uprawnień, ale jest to zdecydowanie szerszy konstrukt polegający na przydawaniu autonomii oraz delegowaniu odpowiedzialności do miejsc (osób, pracowników), którzy mają właściwe kompetencje i którzy dzięki autonomicznej realizacji zadań oraz samokontroli osiągną pożądaną stan psychologiczny.



Rys. 1. Cztery wymiary empowermentu [opracowanie własne na podstawie [4]]

Fig. 1. The four dimensions of empowerment [own study based on [4]]

3. Satysfakcja z pracy

Podobnie jak pojęcie empowermentu, tak i pojęcie satysfakcji z pracy dotychczas nie zostało opisane jednoznacznie. Satysfakcja z pracy, to co na nią wpływa i jej znaczenie dla funkcjonowania pracowników i zatrudniających ich podmiotów, jest tematem wielu badań naukowych z różnych dziedzin nauki.

Ocena satysfakcji z pracy i motywacji jest koncepcją zapoczątkowaną w 1911 roku przez Fredericka W. Taylora. Stwierdził on, że nagrody, takie jak zarobki, zachęty, awanse, uznanie i możliwości rozwoju, mogą zwiększyć, poprawić i wzmocnić satysfakcję z pracy i motywację pracowników. Jej popularność i istota zaczęła jednak być szerzej analizowana dopiero od lat 90. [7].

Pierwsze koncepcje satysfakcji z pracy określały ją jako krótkoterminowe emocjonalne reakcje wobec wykonywanej pracy, wynikające z zaspokojenia

dzięki niej potrzeb [8,9]. W 1959 roku Herzberg, Mauser i Snyderman określili satysfakcję z pracy jako pojęcie nieuchwytnie i chimeryczne [10-12]. Klasyczna definicja Locke'a (1976) to w tłumaczeniu na język polski przyjemny lub pozytywny stan emocjonalny wynikający z oceny własnej pracy lub doświadczeń zawodowych [13]. Bańka opisał satysfakcję z pracy jako uczucie dwojakie, tj. "uczuciową reakcję przyjemności lub przykrości, doznawaną w związku z wykonywaniem określonych zadań, funkcji oraz ról" [14].

Biorąc pod uwagę różnorodną literaturę na temat motywacji, ludzie często mają rzeczywisty problem z właściwym wyrażeniem oczekiwań wobec pracy. Pracodawcy z kolei nie zważając na prawdziwe potrzeby, narzucają pracownikom rozwiązania satysfakcjonujące większość w danych okolicznościach, często opartych wprost na teorii hierarchii potrzeb. Okazuje się jednak, że nie zawsze, i nie w każdej grupie pracowniczej potrzeby i warunki osiągnięcia satysfakcji są takie same [15].

Satysfakcja z pracy w uczelni wyższej

Uczelnie w drodze do osiągnięcia sukcesu uzależnione są od swojej podstawowej kadry akademickiej. Niestety wielu badaczy twierdzi, że kadra akademicka znajduje się w stanie kryzysu i upadku co najmniej od lat 70. ubiegłego wieku, kiedy to w wielu krajach zaczęło funkcjonować masowe szkolnictwo wyższe [16].

W Polsce pracowników uczelni wyższej dzielimy na dwie główne grupy: nauczyciele akademicy i pracownicy niebędący nauczycielami. Tak jak grupę nienauczycieli w większości porównać możemy z innymi pracownikami administracyjnymi zatrudnionych w różnych sektorach i branżach, tak nauczyciele akademicy stanowią grupę swoistą. W obecnym systemie prawnym grupę nauczycieli akademickich dzieli się na pracowników badawczych, badawczo-dydaktycznych oraz dydaktycznych i zatrudnia się na stanowiskach profesorów, profesorów uczelni, adiunktów czy asystentów. Uczelnie mają możliwość tworzenia także innych, ustalonych w statucie uczelni, stanowisk pracy nauczycieli akademickich. Nie tylko w Polsce, ale i w europejskim systemie szkolnictwa wyższego nauczyciele akademicy stanowią grupę dość niejednorodną [17, 18] i stosuje się wobec nich różnorodne wymagania. Niemniej jednak kluczem do otwierania możliwości awansu na kolejne stanowiska w piramidzie kariery naukowca są osiągnięte kolejne stopnie naukowe. Oprócz nich konieczne są jednak zdobywane przez lata kompetencje i osiągnięcia naukowe oraz dydaktyczne [17].

W badaniach nad satysfakcją z pracy w szkolnictwie wyższym stosowano teorię dwuczynnikową Herzberga. W 1986 roku Hill ocenił jej przydatność do oceny satysfakcji z pracy na wydziale uczelni i uznał jej stosowalność w tym obszarze. Dla nauczycieli akademickich czynnikami determinującymi satysfakcję z pracy powinny być bowiem te, które są ściśle związane z samą pracą, w tym wykonywanie pracy na rzecz klienta (studenta) oraz autonomii w pracy w swojej dyscyplinie naukowej. Czynniki powodującymi satysfakcję powinny być zatem nauczanie (kształcenie), osiągnięcia naukowe, kreatywność

i sam charakter pracy. Czynnikiem mogących przyczynić się do niezadowolenia szukać należy natomiast poza samą pracą; są nimi: wynagrodzenie, świadczenia dodatkowe czy funkcje administracyjne. Hill w swoich badaniach potwierdził, iż satysfakcja z pracy nauczycieli akademickich na uniwersytetach i w szkołach wyższych jest związana z czynnikami wewnętrznymi, a niezadowolenie ma źródło w czynnikach zewnętrznych w stosunku do pracy. Autorzy potwierdzają aktualność teorii Herzberga jako modelu wyjaśniającego pojęcie satysfakcji z pracy, wskazując implikacje dla zarządzających uczelniami. Stwierdzają, że dla zapewnienia satysfakcji i niższego poziomu niezadowolenia kadry akademickiej istotne jest, by dbać o środowisko pracy (zarówno klimat, jak i atmosferę). Istotne dla akademików jest bowiem uznanie, wsparcie oraz odpowiedni poziom uczestnictwa w podejmowaniu decyzji – czyli to, co wpływa na rozwój poczucia wspólnoty. Atmosfera ma bowiem w tym wypadku – z uwagi na wysoki poziom kontroli nad treścią pracy – znaczenie większe nawet niż styl zarządzania [11].

Wiele badań wskazuje, że satysfakcja z pracy wpływa na kreatywność, innowacyjność w prowadzeniu projektów naukowych, a rozdrażnienie, niezadowolenie, tj. brak satysfakcji prowadzą do nieefektywności i mają negatywny wpływ na proces dydaktyczny (18). Oprócz woli badań naukowych czy wolności nauczania konieczna jest zatem dbałość o właściwe morale i zapewnianie warunków, które przyczynią się do budowania satysfakcji z pracy w środowisku nauczycieli akademickich. Aby możliwe było osiągnięcie tego celu, niezbędne jest badanie obszarów, które w sposób istotny wpływają na tę satysfakcję.

Wyróżnić można bardzo wiele czynników mających wpływ na osiągnięcie wśród nauczycieli akademickich satysfakcji z pracy (zob. [18]). Wśród badań prowadzonych na polskich uczelniach wyższych zwracano uwagę na czynniki w obszarze relacji interpersonalnych na linii pracownik-przełożony-współpracownicy, a także relacji ze studentami. Uwagę skupiano także na stylach zarządzania, w których ma miejsce tzw. feedback, tj. zwrotna odpowiedź na temat pracy (19). Wyniki te znajdują swoje odzwierciedlenie w ostatnich doniesieniach naukowych w uznanych czasopismach, które dowodzą, że istotną determinantą satysfakcji z pracy nauczycieli akademickich (w Malezji) jest rodzaj przywództwa stosowany przez najwyższe kierownictwo [20]. I choć satysfakcja z pracy wśród polskich badaczy kształtuje się na dość wysokim poziomie, to wyróżnić można czynniki, które negatywnie na nią wpływają, takie jak nadmierne obciążenie obowiązkami administracyjnymi [18, 21].

Analizując satysfakcję z pracy nauczycieli akademickich, należy wziąć pod uwagę, że będzie ona także zależna od kraju, w jakim oni pracują. Badania przeprowadzone w 19 krajach pokazały, że naukowcy w krajach o silnej orientacji rynkowej (angloamerykańskie) znajdują się w grupie o wysokim poziomie stresu, a w krajach europejskich – w grupie o wysokim poziomie satysfakcji. Klasyfikacja ta sugeruje, że rynkowe reformy zarządzania są głównym źródłem stresu w środowisku akademickim, podczas gdy uznanie

naukowców w społeczeństwie i autonomia akademicka są źródłem satysfakcji z pracy. W systemach zorientowanych na naukowców (profesorów) są oni bowiem głęboko zaangażowani w podejmowanie decyzji dotyczących życia akademickiego aniżeli w systemach, gdzie decyzje w tym zakresie kreuje państwo lub rynek [22].

Kolejnym niezwykle ważnym i podkreślanym w badaniach czynnikiem wpływającym na satysfakcję z pracy akademików jest różnorodność wiekowa i wynikająca ze stażu pracy. Badania pokazują, że mimo iż zawód nauczyciela akademickiego daje względną satysfakcję, to im młodsze pokolenie, tym ta satysfakcja okazuje się być niższa. Przykładowo satysfakcję z pracy w Szwajcarii odczuwa aż 82% seniorów zatrudnionych jako nauczyciel akademicki, a w większości krajów określa się go na poziomie do 75%. Sytuacja ta jest podobna do badań prowadzonych już w latach 90. Aż 20% młodych nauczycieli zapytanych o to, czy zdecydowałiby się ponownie na taką ścieżkę kariery udzieliło odpowiedzi negatywnej [23]. Młodzi ludzie rozpoczynający karierę potrzebują z pewnością zmian, które zaradzą niespodziewanym spadkom liczby wykwalifikowanych naukowców.

W 2013 roku kolejna grupa naukowców osiągnęła wyniki podobne do opisanych wyżej, które wskazują, że 67% pracowników akademickich wyższego szczebla jest zadowolonych ze swojej pracy, a największe zadowolenie obserwuje się głównie na stanowiskach wyższych. Publikacja ta skupiła się na badaniach przekrojowych, których wynikiem było porównanie 12 krajów z różnych kontynentów. Wyniki wskazały, że w uczelniach, w których balans między zadaniami naukowymi, dydaktycznymi i organizacyjnymi był zachwiany obserwowano negatywny związek z satysfakcją z pracy. W większości badanych uniwersytetów podział czasu był jednak sprawiedliwy i wystarczający na prowadzenie badań. Nie odnotowano natomiast istotnego związku między publikowaniem a satysfakcją z pracy badacza, choć związek taki mógłby wydawać się istotny, biorąc pod uwagę teorię motywacji opartą na samorealizacji [16]. W Australii zaobserwowano, że wyższą satysfakcję osiągają głównie pracownicy świeżo awansowani [24] (co świadczy o krótkotrwałym zadowoleniu).

W kolejnym rozdziale zaprezentowany zostanie wynik przeglądu badań nad relacją empowermentu i satysfakcji z pracy wśród pracowników uczelni wyższych.

4. Przegląd dotychczasowych badań w obszarze empowermentu i satysfakcji z pracy w uczelniach wyższych

Aktualnie badacze interesują się tematem satysfakcji z pracy pracowników akademickich. W przeglądzie dotychczasowych badań zidentyfikowano, publikacje z zakresu satysfakcji z pracy i empowermentu. Badania tego typu

prorowadzone były w większości w Stanach Zjednoczonych oraz krajach azjatyckich. Wstępny przegląd bazy SCOPUS pokazał, że spośród 595 (ostatnie wyszukiwanie 11.03.2022) wyników będących efektem wyszukiwania słów kluczowych „empowerment” i „job satisfaction” najwięcej publikacji afiliowano w Stanach Zjednoczonych (179), następnie w Kanadzie (43), Wielkiej Brytanii (39). Ponadto wśród najczęściej powtarzających się znalazły się Chiny, Australia, Indie, Korea Południowa, Iran, Hiszpania, Malezja. W bazie znalazły się zaindeksowane 3 publikacje polskie z zakresu pielęgniarstwa. W dalszej części artykułu przedstawione zostaną wyniki przeglądu systematycznego.

Metodologia przeglądu

Przegląd systematyczny przeprowadzono na podstawie metodyki SLR (ang. Systeematic Literature Review) z wykorzystaniem elementów stosowanych w protokole PRISMA (ang. Preferred Reporting Items for Systeematic Preferred Reporting Items for Systeematic Reviews and Meta-Analyses – <http://prisma-statement.org/>). Pierwszym krokiem analizy literatury było wykonanie przeglądu niesystematycznego. Uwzględniono bazę Google Scholar. Nieustrukturyzowana analiza zakończona została w listopadzie 2021 roku. Posłużyła ona do identyfikacji pojęć, które następnie zostały użyte w przeglądzie systematycznym. Przeszukiwane bazy w przeglądzie systematycznym to Elsevier SCOPUS oraz Web of Science (dalej: WoS) firmy Clarivate Analytics. Analiza systematyczna – SLR została zakończona w styczniu 2022 roku. Ostatnie wyszukiwanie we wszystkich bazach danych zostało przeprowadzone 15.01.2022 roku.

Przegląd właściwy

Temat przeglądu określono jako: „Identyfikacja relacji między empowermentem a satysfakcją z pracy wśród pracowników uczelni wyższych – przegląd systematyczny”. Pierwszym krokiem analizy było ustalenie kryteriów włączenia do przeglądu wybranych baz. Z uwagi na różnice w zasadach wyszukiwania w bazach przeszukiwany zakres obejmował:

- dla bazy SCOPUS – słowa kluczowe, tytuł lub streszczenie,
- dla bazy WoS – temat.

Zastosowano łącznie następujące kryteria włączenia:

- empowerment,
- satysfakcja z pracy (ang. Job satisfaction, work satisfaction),
- uniwersytet lub szkolnictwo wyższe (ang. University, Higher education),
- pracownicy uczelni (ang. university staff, university worker, academic staff, academics, academician, lecturer, teacher, scientist, researcher, administrative).

Przy przeszukiwaniu baz stosowano operatory logiczne Boole'a; AND oraz OR. Kombinacje terminów dla kryteriów włączenia oraz liczbę publikacji włączonych do przeglądu przedstawia tabela 1.

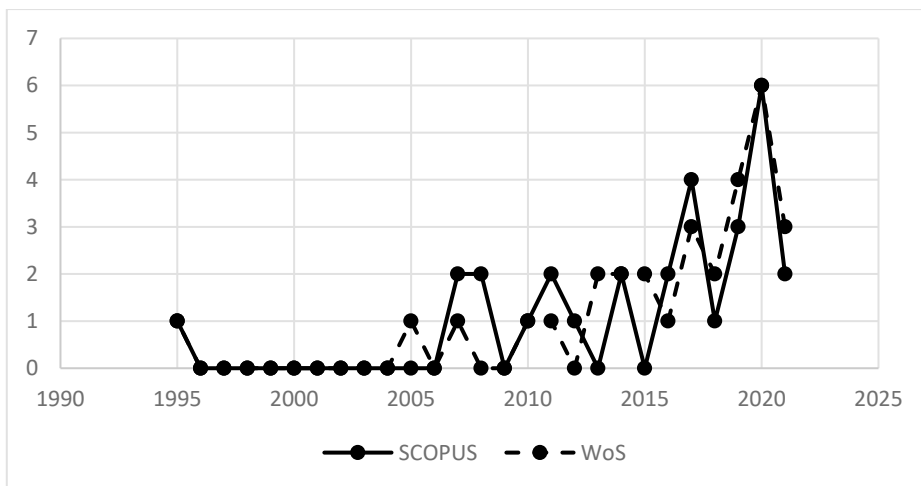
Tabela 1

Zapytania w bazie z zastosowaniem operatorów Boole'a oraz ich wyniki

	SCOPUS	WEB OF SCIENCE
Zapytanie 1 – włączenie do przeglądu	(title-abs-key (empowerment] and title-abs-key ("job satisfaction" or "work satisfaction"] and title-abs-key (university or universities or "higher education"] and title-abs-key ("university staff" or "university worker*" or "academic staff" or academic* or lecturer* or teacher* or scientist* or researcher* or administrative*]]	empowerment (topic] and "job satisfaction" (topic] and ("university staff" or "university worker*" or "academic staff" or academic* or lecturer* or teacher* or scientist* or researcher* or administrative*] (topic] and university or universities or "higher education" (topic]
Liczba zidentyfikowanych pozycji	29	30

Źródło: [opracowanie własne]

Pierwsze wyszukiwanie, którego dokonano z użyciem bazy SCOPUS pozwoliło na identyfikację 29 pozycji, w bazie WoS – 30. Najwięcej (kolejno 10 i 7) stanowiły publikacje pochodzące ze Stanów Zjednoczonych. Nie zidentyfikowano publikacji polskich. Pierwsze z nich datowane są na 1995 rok, a od 2007 roku tematyka ta poruszana była bardziej regularnie. Najwięcej (odpowiednio 6 i 6) prac zostało opublikowanych w 2020 roku. Liczbę publikacji w latach w poszczególnych bazach przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Liczba wyszukanych publikacji w latach – SCOPUS i WoS [opracowanie własne na podstawie www.scopus.com – dostęp 15.01.2022 oraz www.webofscience.com – dostęp 22.01.2022]

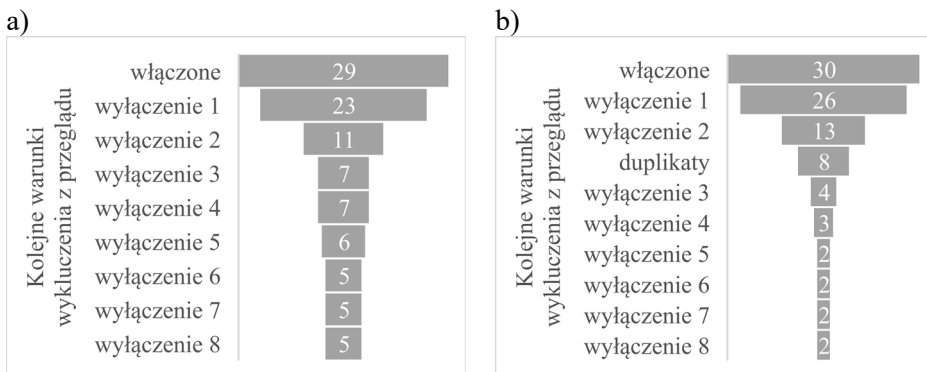
Fig. 2. Number of searched publications in the years – SCOPUS and WoS [own study based on www.scopus.com – accessed on 15.01.2022 and www.webofscience.com – accessed on 22.01.2022]

Kolejno zastosowano kryteria wyłączenia z przeglądu. Zostały one określone następująco:

- prace opublikowane wcześniej niż w 2011 roku (1),
- niewłaściwy obszar tematyczny (2),
- duplikaty (tylko WoS),
- nieadekwatny tytuł lub abstrakt (3),
- brak dostępu do publikacji (4),
- niewłaściwy podmiot badań (5),
- brak zidentyfikowanej relacji badanych zmiennych (6),
- artykuł nieopublikowany w czasopiśmie naukowym (7),
- język publikacji inny niż angielski lub polski (8).

Wybór prac opublikowanych od 2011 roku wynikał z ukierunkowania badań na kontekst IV rewolucji przemysłowej (w 2011 roku po raz pierwszy użyto terminu Przemysł 4.0.). Kryterium dostępności podyktowane było ograniczeniami budżetowymi. Do systematycznego przeglądu literatury włączono jedynie artykuły z czasopism, z uwagi na ich (potwierdzoną procesem peer-review) jakość.

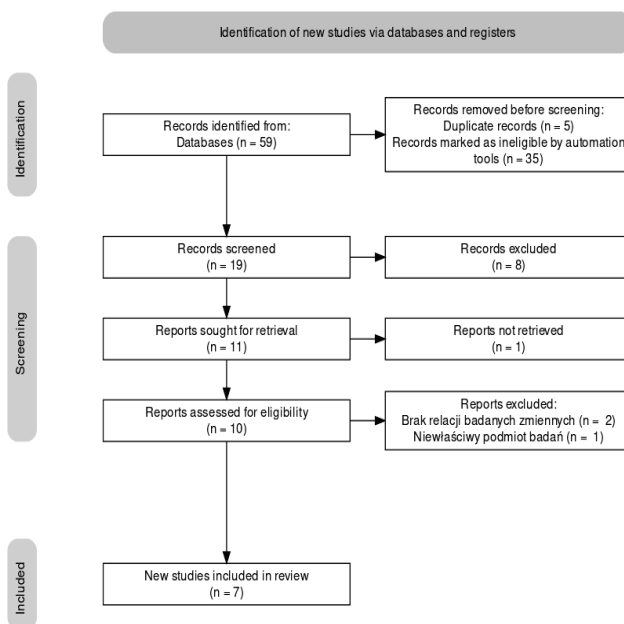
Dwa pierwsze wyłączenia wykonane zostały za pomocą automatycznych narzędzi dostępnych w przeglądanych bazach. Kolejne wykluczenia następowały na podstawie pogłębionej analizy poszczególnych pozycji, w tym po przeczytaniu tytułów, streszczeń i pełnych treści publikacji. Wyniki poszczególnych etapów analizy dla badanych baz przedstawia rysunek 3.



Rys. 3. Wyniki poszczególnych etapów przeglądu baz: a) Scopus, b) WoS [Opracowanie własne]

Fig. 3. The results of the individual stages of the database review: a) Scopus, b) WoS [Source: own study]

W wyniku przeprowadzonego przeglądu, na podstawie kryteriów włączenia i wyłączenia ogółem zidentyfikowano 7 publikacji. Wyniki przeglądu i jego poszczególnych etapów podsumowane zostały przez naniesienie danych na diagram PRISMA, przy użyciu narzędzia dostępnego na stronie internetowej https://estech.shinyapps.io/prisma_flowdiagram/. Diagram przedstawia rysunek 4.



Rys. 4. Wynik przeglądu [opracowanie własne przy użyciu narzędzia Prisma flowdiagram <http://prisma-statement.org/PRISMAStatement/FlowDiagram>]

Fig. 4. Result of the review [own elaboration using the Prisma flowdiagram tool <http://prisma-statement.org/PRISMAStatement/FlowDiagram>]

Dotychczasowe badania

W przeglądzie systematycznym zidentyfikowanych zostało 7 publikacji, w których badana była relacja między satysfakcją z pracy a empowermentem w uczelniach wyższych. Lista publikacji, podmiot oraz wyniki badań zostały przedstawione w tabeli 2.

Tabela 2

Wykaz publikacji będących wynikiem przeglądu

	Autorzy/Rok/Tytuł/ Czasopismo	Podmiot badań	Relacja między empowermentem a satysfakcją z pracy	Baza
1	Azbari E.M., Akbari M., Hooshmand Chajjani M. (2015). The Effect of strategic leadership and empowerment on job satisfaction of the employees of Guilan University. International Journal of Organizational Leadership	Pracownicy University of Gulian, Iran	Styl przywództwa opartego o empowerment miał znacząco pozytywny wpływ na satysfakcję z pracy pracowników uniwersytetu [25]	WoS
2	Darus A.N., Azizan F.L., Ahmad F. (2016). Work Stress, Pay Satisfaction, Psychological Empowerment and Organisational Commitment Among Academic Staff. International Journal of Management Studies	Pracownicy uniwersytetów w północnej Malezji	Badanie to wykazało dodatnią korelację empowermentu i satysfakcji z pracy w badanych grupach reprezentujących różne kategorie, takie jak wykładowcy, starsi wykładowcy, profesorowie nadzwyczajni i profesorowie [26]	WoS
3	Jordan G., Miglič G., Todorović I., Marič M. (2017). Psychological empowerment, job satisfaction and organizational commitment among lecturers in higher education: Comparison of six CEE countries. Organizacija,	Wykładowcy sześciu krajów Europy środkowo-wschodniej (Słowenia, Chorwacja, Serbia, Austria, Niemcy i Czechy)	Badania wykazały różnice w poziomie empowermentu oraz odczuwaniu satysfakcji z pracy występujące pomiędzy krajami. Badanie nie uwzględniło bezpośredniego związku z pomiędzy empowermentem a satysfakcją z pracy, jednak autorzy powołując się na literaturę wskazują ten związek jako związek o pozytywnej relacji. Ponadto na podstawie analizy niezależnie badanych empowermentu i poziomu satysfakcji w poszczególnych krajach można zauważyć, że najczęściej wysoki poziom wdrożenia empowermentu korespondował w wynikach z wysokim poziomem satysfakcji z pracy[27]	SCOPUS/WoS

cd. tabeli 2

	Autorzy/Rok/Tytuł/ Czasopismo	Podmiot badań	Relacja między empowermentem a satysfakcją z pracy	Baza
4	Jabbar M.N., Hussin F. (2018). Effect of organizational leadership behavior and empowerment on job satisfaction. Opcion	Pracownicy uniwersytetów publicznych w Pendżabie, Pakistan	Wyniki z badania pokazują, że zachowania przywódcze i empowerment mają znaczący wpływ na satysfakcję z pracy wśród nauczycieli uniwersytetów publicznych w Pendżabie, Pakistan [28]	SCOPUS/WoS
5	McNaughtan J., Garcia H.A., Garza T., Harwood Y.R. (2019). Empowering satisfaction: analyzing the relationship between empowerment, work conditions, and job satisfaction for international center managers. Tertiary Education and Management	Pracownicy międzynarodowych centrów - kadra kierownicza uczelni prywatnych, i publicznych w 34 stanach, USA	Jednoznacznie stwierdzono, że to nie same warunki pracy, a empowerment sprzyja osiągnięciu satysfakcji z pracy [29]	SCOPUS/WoS
6	Aldaihani, S.G. (2020). Administrative empowerment among Kuwait University staff and its effect on their job satisfaction. Journal of Applied Research in Higher Education	Pracownicy Kuwait Univeristy, Kuwejt	Zidentyfikowano statystycznie dodatnią korelację między tymi czynnikami. Autor zauważył, że empowerment może być wykorzystywany jako strategia radzenia sobie w ciągle zmieniającym się środowisku w celu osiągnięcia przewagi konkurencyjnej. Jako koncepcja łącząca zaspokajanie potrzeb pracowników z celami organizacji. Autor zwraca uwagę, że wielu badaczy potwierdziło, iż empowerment ma nie tylko znaczący ale i pozytywny wpływ na satysfakcję z pracy pracowników, głównie administracyjnych w szkolnictwie wyższym [30]	SCOPUS/WoS
7	Jabbar M.N., Hussin F., Nazli M. (2020). The intervening coherence of quality management and empowerment on the relationship between leader behaviour and job satisfaction among university lecturers. International Journal of Innovation, Creativity and Change	Pracownicy publicznych uniwersytetów w Pakistanie	Badania miały za zadanie potwierdzić, iż zmienne takie jak postawa lidera, zarządzanie przez jakość, czy w końcu empowerment znacząco wpływały na poziom satysfakcji z pracy. Badania, potwierdziły postawioną tezę i wykazały silny związek pozytywny wskazanych zmiennych wśród badanej grupy [31]	SCOPUS/WoS

Źródło: [opracowanie własne]

Zidentyfikowane w toku systematycznego przeglądu baz SCOPUS i WoS badania jednoznacznie potwierdzają, że empowerment pozytywnie wpływa na satysfakcję pracowników uczelni wyższych.

5. IV rewolucja przemysłowa – implikacje dla uczelni wyższych

Przemiany technologiczno-społeczne IV rewolucji przemysłowej

Czwarta rewolucja jest znana jako Przemysł 4.0 w większości krajów niemieckojęzycznych [32]. Termin Przemysł 4.0 (dosłownie Industrie 4.0.) po raz pierwszy użyty został w Niemczech w 2011 roku na targach w Hanowerze [33]. Przemysł 4.0 przedstawia się jako globalną zmianę w każdym obszarze działania przedsiębiorstwa. Zmiany te dokonują się przez digitalizację i automatyzację wszystkich procesów [34]. Mówi się, że jest to rezultat i konsekwencja postępu technologicznego [35-37].

Fundamentem definicji Przemysłu 4.0 jest szerokie wykorzystanie gospodarki cyfrowej (szeroko rozumiana cyfryzacja). Z uwagi na termin „przemysł” IV rewolucja przemysłowa brzmi tak, jakby dotyczyła wyłącznie obsługi maszyn czy implementacji zdobytych nowoczesnych technologii. Faktem jest to, że nie chodzi w niej już wyłącznie o postęp technologiczny związany z automatyzacją procesów, ale o transformację technologiczną, procesową i organizacyjną, a istotną częścią tej rewolucji jest jej ludzki wymiar i rola człowieka w procesie postępujących zmian. Wyłaniają się tu również nowe formy przywództwa oparte na użyciu nowych technologii i integracji danych [35, 38]. Termin ten w naukach społecznych ukonstytuowany jest jako filozofia zarządzania i organizowania biznesu z wykorzystaniem nowych technologii [39].

Zdaniem badaczy czwarta rewolucja przemysłowa doprowadzi do pełnej automatyzacji i digitalizacji procesów oraz wykorzystania elektroniki i technologii informacyjnych (ICT), a także zmian modeli biznesowych, nie tylko w produkcji i usługach w każdej branży, ale także w środowisku prywatnym [40, 41]. Ze względu na konsekwencje i zasięg oddziaływania, jakie wiążą się z Przemysłem 4.0, zjawisko to obejmuje praktycznie wszystkie obszary naszego życia [39].

Implikacje dla uczelni wyższych

Biorąc pod uwagę rozwiązania, jakie niesie ze sobą IV rewolucja przemysłowa, zaobserwować można implikacje dla uczelni wyższej. Postęp technologii 4.0 przyczynia się do sukcesywnego wdrażania nowych metod pracy, wśród których wymienić można:

- wdrażanie nowych technologii w pracy naukowca (zintegrowane systemy obsługi wniosków, studentów, kształcenia),
- digitalizację pracy (wspomaganie przez inteligentne urządzenia),

- pracę zdalną, e-kształcenie,
- wdrażanie zintegrowanych systemów informatycznych.

Te dynamiczne zmiany w otoczeniu przyczyniają się do wdrażania nowych stylów zarządzania oraz stawiania nowych wymagań wobec pracowników. W każdej dziedzinie, w której cyfryzacja będzie miała wpływ na pracę, zarządzający powinni być zaangażowani w opracowywanie i wprowadzanie odpowiednich koncepcji, które wspierają proces transformacji i uwzględniają wymagania pracownika, który jest kluczowy w tym procesie. Jest to bowiem największe wyzwanie, by ustalić jego rolę w tej transformacji, nie skupiać się wyłącznie na wdrażaniu rozwiązań technologicznych czy na bezpieczeństwie systemów. Jednym z podstawowych założeń zwinnego przywództwa jest odmienne od dotychczas stosowanych podejście do motywowania ludzi, kryjące się pod hasłem ‘energize people’, a zorientowane w swej istocie na wewnętrzną motywację [42]. Pracownicy epoki Przemysłu 4.0 muszą podlegać stałym szkoleniom, móc samodzielnie podejmować decyzje, a od menedżerów oczekuje się umiejętności dynamicznego reagowania na zmiany zarządzania [33]. Istotne jest wspieranie zdobywania przez pracowników umiejętności korzystania z narzędzi informatycznych wspomagających procesy podejmowanie decyzji i rozwijających ich umiejętności analityczne w drodze do zwiększenia sprawności ich działania [43]. Wśród kompetencji menedżerskich niezbędnych do zarządzania zespołami w czasach IV rewolucji przemysłowej wymienia się otwartość na zmiany i umiejętność współpracy z ludźmi. Ponadto współcześni menedżerowie powinni mieć zdolność uwalniania talentów pracowników oraz wykorzystywania tych talentów do kreowania genialnych idei. Jako najważniejszą kompetencję menadżera wskazuje się umiejętność skutecznego komunikowania się [44].

Transformacja ta ma miejsce również w uczelniach. Coraz szerzej mamy do czynienia ze społecznością sieciową komunikującą się w coraz mniejszym stopniu „twarzą w twarz”. Relacje te choć rozległe, stają się bardziej powierzchowne, a co za tym idzie pojawia się niebezpieczeństwo osłabienia więzi i rozmycia relacji. Kontakty te wymagają mniejszego zaangażowania. Z jednej strony sieciowość tworzy szanse na szybkie uzyskiwanie efektów (np. publikacyjnych) związanych z łatwością łączenia potencjałów, doświadczenia i zasobów, z drugiej niesie zagrożenia związane z rozmyciem budowanych przez lata więzi naukowych. Prowadzić to może do instrumentalizacji uczelni i utraty podmiotowości jej członków [45].

Ponadto kontynuowanie praktyk opartych na dotychczasowych rozwiązaniach prowadzących do ciągłego zwiększania liczby studentów bez decyzji o zatrudnianiu pracowników, z jednoczesnym obciążaniem obecnie zatrudnionych, przynieść może wyłącznie negatywne konsekwencje. Wyniki uzyskane przez National Center for Academic Transformation (NCAT) w USA wskazują, że kierunkiem zmian, które przyczynią się do zwiększania satysfakcji z pracy nauczycieli mogą być narzędzia usprawniające ich pracę oraz metody nauczania i uczenia się, dzięki czemu mogli zaoszczędzony w ten sposób czas

wykorzystać na pracę badawczą. Owe zwiększenie produktywności i satysfakcji może być osiągnięte dzięki zwiększeniu wykorzystania technologii i innowacyjnych metod nauczania [24]. Od czasu, w którym powstała omawiana publikacja nastąpiła duża liczba zmian spowodowanych postępowaniem technologicznym związanym z IV rewolucją przemysłową, a także koniecznością, do której „zmusiła” od 2019 roku pandemia COVID-19. Biorąc zatem pod uwagę omówione wyżej stwierdzenia, warto badać, czy rzeczywiście postęp technologiczny ma wpływ na satysfakcję wśród nauczycieli akademickich.

Istnieje pewne ryzyko, że wprowadzanie zmian w charakterze pracy nauczycieli akademickich ukorzenionym w nich od wielu lat przyczyni się do podziału ich na tych, którzy dostosują się łatwo i tych, którzy nie będą chcieli (lub potrafić) się do zmian przystosować [16]. To z kolei może być czynnikiem przeciwko wprowadzaniu rozwiązań, które nie zostaną w efekcie zaakceptowane, a co za tym idzie – nie przyczynią się do wzrostu satysfakcji, mogąc powodować wręcz odejścia z pracy.

Formacja uniwersytetu cyfrowego staje się nieuchronną rzeczywistością w dobie cyfrowej transformacji. Uczelnie nie są izolowane od tych rozwiązań, a pandemia przyspieszyła wdrażanie rozwiązań od lat obecnych w życiu gospodarczym czy społecznym, zmieniając realia funkcjonowania uczelni w bardzo szybkim tempie [45]. Następujące przemiany związane z wdrażaniem rozwiązań cyfrowych o innych wywodzących się z nurtu przemysłu 4.0 mogą prowadzić zarówno do pozytywnych, jak i negatywnych konsekwencji. Z jednej strony są to wspomniane wcześniej sieciowość, łatwość kontaktu, ocean informacji, z drugiej obawy o umiejętności czy problemy z adaptacją do zmian. Szybkie tempo zmian może zaszkodzić satysfakcji z pracy, szczególnie tym pracownikom, którzy nie są przygotowani na nowe technologie. Problem zadowolenia jest natomiast podstawowym miernikiem efektywności organizacyjnej [46]. Ważne staje się więc dbanie o satysfakcję pracowników.

6. Podsumowanie

Przeprowadzona analiza literatury pokazuje, że choć satysfakcja z pracy akademików jest na zadowalającym poziomie, to dotyczy głównie doświadczonych naukowców na wysokich stanowiskach. Wśród młodych naukowców poziom zadowolenia nie jest wystarczający. Możliwości, jakie daje współczesny globalny rynek pracy mogą powodować odpływ młodej kadry. Przeciążenie obowiązkami i brak działań usprawniających i poprawiających balans między takimi obszarami jak dydaktyka, administracja i badania może być powodem problemów z kadrą akademicką, a w zasadzie z jej brakiem. Wdrażanie rozwiązań cyfrowych to z kolei czynnik, który może dwójako wpływać na satysfakcję pracowników. Czynnikiem pozytywnym może być

zwiększanie satysfakcji dzięki ułatwianiu pracy przez wdrażanie ułatwień opartych na rozwiązaniach technologicznych, co jednocześnie może negatywnie wpływać na osoby w zaawansowanym wieku, które mają trudność w adaptacji do tego typu zmian.

Jeśli zatem poziom zaangażowania w działania organizacji, możliwość współdecydowania, a także wprowadzanie rozwiązań (np. technologicznych) usprawniających pracę mogą wpływać na satysfakcję z pracy, zasadne jest poszukiwanie zależności między empowermentem a satysfakcją z pracy w kontekście IV rewolucji przemysłowej. Nie należy jednak przy tym zapominać o kadrze, która może odczuwać dyskomfort związany z wprowadzanymi zmianami.

Badania wskazują, że najważniejszymi czynnikami wpływającymi na decyzję osób starszych o kontynuacji zatrudnienia są zadowolenie z pracy i zawodowe spełnienie, które wpływają na możliwość samorealizacji. Starsi pracownicy traktują pracę jako wartość samą w sobie. Zaspokaja ona ich potrzeby społeczne, daje możliwości rozwoju i pozwala zachować kondycje fizyczną i psychiczną [47].

Na podstawie przedstawionych rozważań można postawić hipotezę, że stosowanie empowermentu może się przyczynić do zwiększenia satysfakcji i efektywności w obszarze zarządzania uczelniami oraz poprawy jakości nauczania i badań. Badania przeprowadzone w USA pokazują, że wyniki instytucjonalne są lepsze w tych stanach, w których istnieje jakaś forma odpowiedzialności za wyniki pracy [22]. Biorąc pod uwagę wyniki badań, które potwierdziły, że empowerment jest sposobem na osiąganie satysfakcji pracowników, to wdrażanie tej koncepcji może się stać odpowiedzią na potrzeby współczesnego zarządzania w uczelniach.

Analiza dotychczasowych badań wskazuje, że przygotowanie pracowników powinno się opierać na inwestycjach w podnoszenie ich kompetencji. Postawy kierownictwa powinny być kształtowane tak, by miała miejsce wymiana informacji zamiast zachowywania ich dla siebie. Bezpośrednie angażowanie pracowników powinno odbywać się nie tylko przez konsultacje, ale przez umożliwianie im konkretnych działań i co się z tym wiąże delegowanie uprawnień decyzyjnych i odpowiedzialności. Należy budować atmosferę zaufania w ustalonych obszarach działania. Kierownictwo musi też zrozumieć, że przekazanie odpowiedzialności i uprawnień decyzyjnych nie odbiera im ich statusu. Takie działania sprzyjają proaktywnym postawom, a samorealizacja wpływać będzie pozytywnie na satysfakcję z pracy. Wdrażane technologie również mogą sprzyjać realizacji tych założeń, m.in. przez automatyzację lub przeniesienie do sieci procesów zachodzących w organizacjach i umożliwienie pracownikom samodzielnego podejmowania decyzji i działanie w sposób autonomiczny. Nie należy przy tym traktować tego rodzaju delegowania jako obarczanie pracowników, gdyż prawo do podejmowania decyzji powinno być delegowane do miejsc, które są im najbliższe i do osób, które z uwagi na pełnione funkcje są najbliższe konkretnych spraw.

Przeprowadzone rozważania można skonkludować porównaniem, w którym przemysł 4.0. to połączenie w sieć, integracja ludzi, maszyn i systemów, empowerment to także integracja – współpraca między ludźmi w sieci komplementarnych kompetencji. Analiza dotychczasowych badań ukazała również luki w obszarze badań nad empowermentem i satysfakcją z pracy w polskich uczelniach wyższych. Wskazać można zatem potrzebę dalszych pogłębionych badań, które powinny skupiać się nad koncepcją empowermentu i jego wpływu na satysfakcję, z pracy z jednoczesnym uwzględnieniem kontekstu wdrażania rozwiązań IV rewolucji przemysłowej, która zmienia rzeczywistość w uczelniach wyższych. Otwarte pozostają pytania o obszary wpływu IV rewolucji przemysłowej oraz o możliwości, jakie przynosi, a także metody czy narzędzia umożliwiające skuteczną implementację tych koncepcji w środowisku uczelnianym. Podobne pytania zadać można w stosunku do innych podmiotów w gospodarce.

Bibliografia

1. Luke A. W.: Office automation and the management of change, [w:] Proceedings of the 1st Annual International Conference on Systems Documentation, SIGDOC 1982, 1982, s. 104-6.
2. Kułakowska A., Piątkowski Z., Mazur P., Pawłowski M.: Perspektywy wdrażania empowermentu w organizacjach. Część I – Aspekt teoretyczny wprowadzenie, Postępy techniki przetwórstwa spożywczego, 2011, s. 150-153.
3. Avelino F., Wittmayer J.M., Pel B., Weaver P., Dumitru A., Haxeltine A., i in.: Transformative social innovation and (dis)empowerment, Technological Forecasting and Social Change, 2019, 145, s. 195-206.
4. Bugdol M.: Wartości organizacyjne: szkice z teorii organizacji i zarządzania, Wydawnictwo UJ, 2006.
5. Lee M., Koh J., Is empowerment really a new concept?, The International Journal of Human Resource Management, 2001, 12(4), s. 684-95.
6. Wilkinson A.: Empowerment: Theory and practice, Personnel Review, 1998, 27(1), s. 40-56.
7. Sahito Z., Vaisanen P.: A literature review on teachers' job satisfaction in developing countries: Recommendations and solutions for the enhancement of the job, Review of Education, 2020, 8(1), s. 3-34.
8. Mayo E.: The Human Problems of an Industrial Civilization, New York, The Macmillan Company; 1933.
9. Wudarzewski G.: Satysfakcja z pracy – konceptualizacja pojęcia w świetle badań literaturowych, Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Bankowej we Wrocławiu, 2013, 5(37), s. 323-44.
10. Herzberg F., Mausner B., Snyderman B.: The motivation to work (second ed.), John Wiley & Sons, Inc, 1959.

11. Lacy F.J., Sheehan B.A.: Job satisfaction among academic staff: An international perspective, *Higher Education*, 1997, 34, s. 305-22.
12. Qasim S., Cheema F., Syed N.A.: Exploring Factors Affecting Employees' Job Satisfaction at Work, *Journal of Management and Social Sciences*, 2012,8(1), s. 31-9.
13. Marzec I., Frączkiewicz-Wronka A., Strużyna J.: The Learning Value of the Job as a Driver of Employee Commitment and Job Satisfaction in Public Organisations, *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie*, 2014, 9(933), s. 53-66.
14. Bańka A.: Psychologia organizacji. In: Strelau J.: *Psychologia Podręcznik akademicki*. Gdańsk, GWP; 2000, s. 321-50.
15. Gawel J.E.: Herzberg's Theory of Motivation and Maslow's Hierarchy of Needs, *Practical Assessment, Research, and Evaluation*, 1996, 5(1): 11.
16. Bentley P.J., Coates H., Dobson I.R., Goedegebuure L., Meek V.L.: Academic Job Satisfaction from an International Comparative Perspective: Factors Associated with Satisfaction Across 12 Countries w: *Job Satisfaction around the academic world*, 2013, s. 239-62.
17. Raport Eurydice Edukacja i szkolenia. Modernizacja szkolnictwa wyższego w Europie: kadra akademicka 2017, Bruksela, 2017.
18. Szromek A. R., Wolniak R.: Job satisfaction and problems among academic staff in higher education, *Sustainability (Switzerland)*, 2020 (12): 4865.
19. Kurek D.: Relacje interpersonalne a satysfakcja z pracy pracowników naukowo-dydaktycznych akademii obrony narodowej, *Zeszyty Naukowe Akademii Obrony Narodowej*, 2014, 2(95).
20. Choon Hee O, Hui Shi C, Owee Kowang T, Chin Fei G, Lee Ping L.: Factors influencing job satisfaction among academic staffs, *International Journal of Evaluation and Research in Education (IJERE)*, 9(2), 2020, s. 285–91.
21. Bentley P.J., Coates H., Dobson I.R., Goedegebuure L., Meek V.L.: *Job Satisfaction around the Academic World*, 7th ed. Springer Science & Business Media, 2013.
22. Shin, Jung Cheol, and Jisun Jung.: Academics job satisfaction and job stress across countries in the changing academic environments, *Higher Education*, 67.5, 2014, s. 603-620.
23. Kwiek M., Antonowicz D.: Academic Work, Working Conditions and Job Satisfaction w: *The Changing Academy-The Changing Academic Profession in International Comparative Perspective 8 - The Work Situation of the Academic Profession in Europe: Findings of a Survey in Twelve Countries*, Springer, 2013. p. 37-54.
24. Bentley P.J., Coates H., Dobson I.R., Goedegebuure L., Meek V.L.: Factors Associated with Job Satisfaction Amongst Australian University Academics and Future Workforce Implications. In: *Job Satisfaction around the Academic World*, Springer; 2013, s. 29-53.

25. Azbari M.E., Akbari M., Hooshmand Chaijani M.: The Effect of strategic leadership and empowerment on job satisfaction of the employees of Guilan University, *International Journal of Organizational Leadership*. 2015, 4(4), s. 453-64.
26. Darus A.N., Azizan F.L., Ahmad F.: Work Stress, Pay Satisfaction, Psychological Empowerment and Organisational Commitment Among Academic Staff, *International Journal of Management Studies*, 2016.
27. Jordan G., Miglič G., Todorović I., Marič M.: Psychological empowerment, job satisfaction and organizational commitment among lecturers in higher education: Comparison of six CEE countries, *Organizacija*, 50(1), 2017, s. 17-32.
28. Jabbar M.N., Hussin F.: Effect of organizational leadership behavior and empowerment on job satisfaction | Efecto del comportamiento de liderazgo organizacional y empoderamiento en la satisfacción laboral, *Opcion*. 34(Special Is), 2018, s. 262-75.
29. McNaughtan J., García H.A., Garza T., Harwood Y.R.: Empowering satisfaction: analyzing the relationship between empowerment, work conditions, and job satisfaction for international center managers, *Tertiary Education and Management*, 25(1), 2019, s.83-99.
30. Aldaihani S.G.: Administrative empowerment among Kuwait University staff and its effect on their job satisfaction, *Journal of Applied Research in Higher Education*, 12(2), 2020, s. 210-29.
31. Jabbar M.N., Hussin F., Nazli M.: The intervening coherence of quality management and empowerment on the relationship between leader behaviour and job satisfaction among university lecturers, *International Journal of Innovation, Creativity and Change*, 11(5), 2020, s. 27-48.
32. Bulte T.A.: What is Industry4.0 and what are its implications on HRM Practices?, 1th IBA Bachelor Thesis Conference, Enschede, The Netherlands, July 10th, 2018.
33. Mychlewicz C., Piątek Z.: *Od Industry 4.0 do Smart Factory. Poradnik menedżera i inżyniera*, 2019.
34. Sima V., Gheorghe I.G., Subić J., Nancu D.: Influences of the industry 4.0 revolution on the human capital development and consumer behavior: A systematic review, *Sustainability (Switzerland)*, 2020 May 1, 12(10).
35. Dobrowolska M., Knop L.: Fit to work in the business models of the industry 4.0 age, *Sustainability (Switzerland)*, 2020 Jun 1, 12(12).
36. Saucedo-Martínez J.A., Pérez-Lara M., Marmolejo-Saucedo J.A., Salas-Fierro T.E.: Vasant P. Industry 4.0 framework for management and operations: a review. *Journal of Ambient Intelligence and Humanized Computing*, 2018 Jun 1, 9(3), s. 789-801.
37. Schlund S., Baaij F.: Describing the technological scope of Industry 4.0 – a review of survey publications, *LogForum*, 14(3), 2015, s. 341-53.
38. Śledziewska K., Włoch R.: Jakich kompetencji wymaga rewolucja przemysłowa 4.0? *Przegląd Gospodarczy*, 2020, s. 1-4.

39. Dobrowolska M., Ślęzyk-Sobol M., Gąsiorek D., Pieloch A.: A New Look at the Psychology Lab – Diagnostics and Competencies of the Future, [in:] The 13th International Multi-Conference on Complexity, Informatics and Cybernetics, Orlando, 2022.
40. Piccarozzi M., Aquilani B., Gatti C.: Industry 4.0 in management studies: A systematic literature review, Sustainability (Switzerland), 2018 Oct 22, 10(10).
41. Piwowar-Sulej K.: Human resource management in the context of Industry 4.0, Organization & Management Scientific Quartely, 2020(49).
42. Łapuńska I., Marek-Kołodziej K.: Zarządzanie 3.0 w Przemysle 4.0. Przedsiębiorczość i Zarządzanie, 2017, XVIII(10, cz. I Zarządzanie-nowe perspektywy z udziałem e-technologii), s. 23-35.
43. Springer A., Oleksa K.: Motywacja osiągnięć jako podmiotowe uwarunkowanie wdrożenia koncepcji empowerment w organizacjach, Edukacja Ekonomistów i Menedżerów, 2017, s. 41-55.
44. Gracel J., Makowiec M.: Kluczowe kompetencje menedżera w dobie czwartej rewolucji przemysłowej – Przemysłu 4.0, Acta Universitatis Nicolai Copernici Zarządzanie, 44(4), 2018, s. 105-129.
45. Sułkowski Ł.: Między ekonomią a etyką – rozmowa z prof. Łukaszem Sułkowskim z Uniwersytetu Jagiellońskiego, Forum Akademickie nr 4/2022, 2022, s. 20-3.
46. Bańka, A., Łącała, Z., Noworol, C., Ratajczak, Z.: Zarządzanie uczelnią: Efektywność i satysfakcja w pracy administracyjnej, UJ, Kraków, 2002.
47. Wiktorowicz J.: Wydłużenie aktywności zawodowej czy przejście na emeryturę? Studium mikroekonomiczne. Studia demograficzne, 2(166), 2014.

PRZEGLĄD WYBRANYCH BADAŃ NAD EMPOWERMENTEM I SATYSFAKCJĄ Z PRACY. STAN WIEDZY I IMPLIKACJE PRAKTYCZNE W KONTEKŚCIE IV REWOLUCJI PRZEMYSŁOWEJ

Streszczenie

W niniejszym artykule na wstępie omówiono pojęcie empowermentu oraz zagadnienie satysfakcji z pracy wśród pracowników uczelni wyższych na podstawie dotychczasowego stanu wiedzy. Przedstawiono także wyniki systematycznego przeglądu literatury, którego temat brzmiał: „Identyfikacja relacji między empowermentem, a satysfakcją z pracy wśród pracowników uczelni wyższych – przegląd systematyczny”. Publikacji wyszukiwano w bazach Scopus oraz Web of Science. Zidentyfikowane wyniki jednoznacznie

potwierdziły pozytywny związek między empowermentem, a satysfakcją z pracy wśród pracowników uczelni wyższych. Temat ten był badany na świecie, jednak w analizowanych bazach nie zidentyfikowano publikacji ukazujących wskazane relacje w polskich uczelniach. W dalszej części publikacji podjęto próbę identyfikacji implikacji praktycznych związanych z wdrażaniem rozwiązań IV rewolucji przemysłowej, w głównej mierze w odniesieniu do postępującej cyfryzacji uniwersytetów oraz zaproponowano kierunki dalszych badań nad empowermentem jako koncepcją sprzyjającą wdrażaniu zmian w dobie IV rewolucji przemysłowej w uczelni wyższej.

Słowa kluczowe: empowerment, satysfakcja z pracy, uczelnie wyższe, przemysł 4.0.

A REVIEW OF SELECTED RESEARCH ON EMPOWERMENT AND JOB SATISFACTION. STATE OF THE ART AND PRACTICAL IMPLICATIONS IN THE CONTEXT OF THE FOURTH INDUSTRIAL REVOLUTION

Abstract

This paper first addresses the concept of empowerment and the issue of job satisfaction among university employees based on the current state of knowledge. It also presents the results of a systematic literature review with the topic: "Identifying the relationship between empowerment and job satisfaction among university employees – a systematic review". Publications were retrieved from Scopus and Web of Science databases. The identified results confirmed the positive relationship between empowerment and job satisfaction among university employees. This topic has been researched worldwide, but the databases analyzed did not identify any publications showing the indicated relationship in Polish universities. In the further part of the publication an attempt was made to identify the practical implications related to the implementation of the solutions of the Fourth Industrial Revolution, mainly concerning the progressive digitization of universities, and to propose directions for further research on empowerment as a concept conducive to the implementation of changes in the era of the Fourth Industrial Revolution in a university.

Keywords: empowerment, job satisfaction, universities, industry 4.0.

Gabriela PYTEL¹

WYKORZYSTANIE VSM W MAPOWANIU STRUMIENI ODPADÓW POPRODUKCYJNYCH

1. Wstęp

W przedsiębiorstwach przemysłowych kluczową rolę odgrywa system logistyczny, który zespaja podsystemy w podmiocie, które współistnieją, a ponadto są w ścisłej *symbiozie*. W przedsiębiorstwach produkcyjnych ważną, jednak często pomijaną kwestią jest system gospodarowania odpadami. Niestety Dziennik Ustaw nie reguluje kwestii związanych z odpadami poprodukcyjnymi, które dominują podczas produkcji. Zadaniem podsystemu jest zarządzanie i sterowanie odpadami wygenerowanymi w przedsiębiorstwie, ale również podjęcie działań, które niwelują oddziaływanie odpadów na ekosystem.

Odpady można określać w podobny sposób do materiałów. Mogą mieć podobne jednostki, źródło pochodzenia, jednak nie mają wartości dodanych, bynajmniej są stratą dla przedsiębiorstwa, które musi ponieść koszty pochodzące z samego istnienia odpadów, ale również związane z czynnościami, którym są poddawane.

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie możliwości wykorzystania narzędzia Value Stream Mapping w procesie oceny i doskonalenia procesów logistycznych.

Artykuł składa się z części teoretycznej oraz analizy przykładu dotyczącego przepływu odpadów poprodukcyjnych w przedsiębiorstwie produkującym płyty gipsowo-kartonowe.

¹ Gabriela Pytel, gabrpyt675@student.polsl.pl, Politechnika Śląska

2. Przepływ strumieni odpadów w przedsiębiorstwie przemysłowym

W przedsiębiorstwach przemysłowych przez działanie systemów logistycznych można zaobserwować zasoby na wejściu i wyjściu systemu, a pomiędzy nimi transformacje systemu, co za pomocą wzoru jawi się jako:

$$Y=T(X)$$

gdzie: Y – wektor opisujący stany wyjściowe, X – wektor opisujący zasoby systemu, T – transformacja systemu (czyli realizacja procesów produkcyjnych).

Na początku systemu przyjmuje się element wejścia, który równoważy się z takimi zasobami jak [1]:

- materiały,
- stanowiska pracy,
- maszyny,
- pracownicy,
- finanse,
- zasoby informacyjne.

Przez zrealizowanie procesu produkcji zachodzi tzw. transformacja systemu, czyli przekształcenie elementów wejścia, określana jako zmiana właściwości, co w rezultacie przekształca się na elementy wyjścia. Składają się na to między innymi:

- produkty: plan produkcji, raport z przebiegu procesu, wyrób finalny, odpad,
- informacje: dane o zapotrzebowaniu materiałowym, dotyczące przebiegu produkcji, potrzebne do harmonogramowania przyszłych produkcji itp.,
- zmiany: efekty przeprowadzanych szkoleń.

To krótkie wprowadzenie obrazuje, w efekcie czego powstają odpady. Skutkiem każdego procesu produkcyjnego są odpady, do których można zaliczyć odpady poprodukcyjne, opakowania, odpady komunalne.

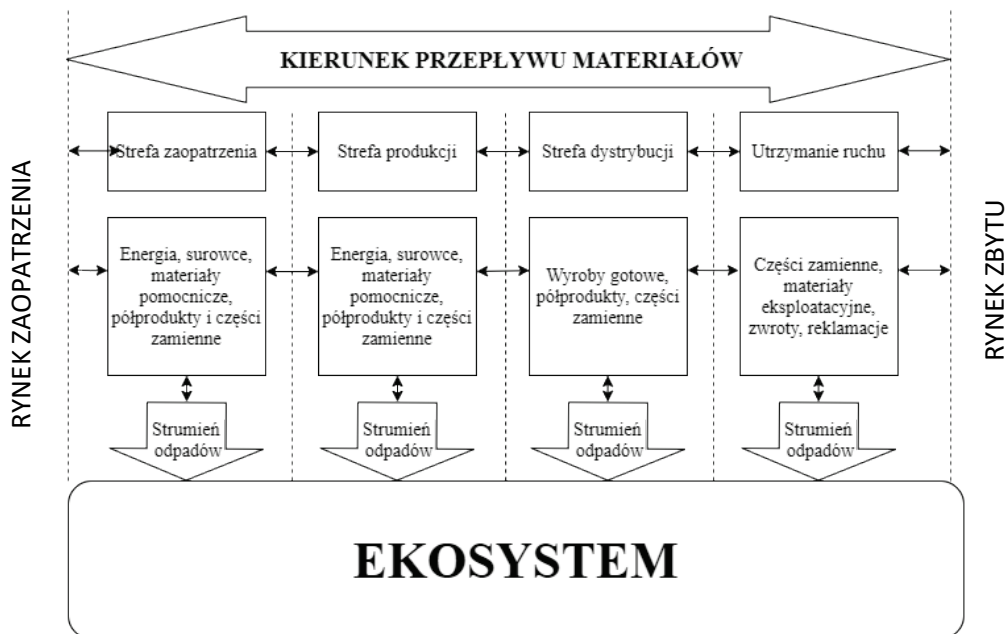
Pojęcie logistyki tradycyjnej wiąże się z łańcuchem dostaw, z przepływami materiałowymi. Przez sposób organizacji i zarządzania logistyką w przedsiębiorstwach powszechnie wiadomo, że strumień materiałowy ma takie wartości jak np. kierunek, odległość, częstotliwość czy intensywność. Zwrot przepływu jest skierowany na klienta, odbiorcę finalnego, czyli od początku systemu, który zaczyna się już w momencie nawiązania współpracy z odbiorcą surowców w podsystemie zaopatrzenia, przez produkcję, gdzie następuje transformacja surowców i materiałów, podsystem dystrybucji do odbiorcy finalnego. Jednak przedłużeniem logistyki jest *reverse logistics*, co tłumaczy się jako logistyka odzysku, logistyka zwrotna. Logistyka zwrotna jako stosunkowo nowy odłam logistyki jest trudna do jednoznacznej interpretacji, natomiast należy stwierdzić, że jej celem jest zachowanie równowagi ekologicznej i ekonomicznej przez zarządzanie odpadami. Dotyczy to również

reklamacji i zwrotów od klienta, które są częścią logistyki odwrotnej, w której zwrot i kierunek jest przeciwny do tradycyjnego przepływu materiałów. W celu zachowania równowagi przedsiębiorstwo, w zależności od polityki, organizuje procesy w taki sposób, aby zminimalizować poziom odpadów generowanych, a co więcej wytworzone odpady są poddawane segregacji oraz recydingowi. Przez to negatywne oddziaływanie odpadów na otoczenie jest mniejsze.

Rozważaniem tego podrozdziału są odpady oraz sposób zarządzania nimi w przedsiębiorstwach przemysłowych. Przede wszystkim odpowiedzmy na pytanie *Co to jest odpad?* Z definicji *rozumie się przez to każdą substancję lub przedmiot, których posiadacz pozbywa się, zamierza się pozbyć lub do których pozbycia się jest obowiązany* [2].

Według Dziennika Ustaw, dokładniej ustawy z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach, artykuł 3 definiuje podstawowe terminy, które dotyczą przedsiębiorstw przemysłowych, jednak regulacja nie klasyfikuje w żaden sposób terminu *odpadu poprodukcyjnego*.

Dziennik Ustaw (Dz. U. Nr 112, poz. 1206) zawiera katalog odpadów, ale, jak już wspomniano wcześniej, nie uwzględnia odpadów poprodukcyjnych. Należy zaznaczyć, że katalog ma charakter otwarty, który nie ogranicza postrzegania i nie narzuca sztywno postrzegania odpadów. Wzorując się na definicji odpadu, odpad poprodukcyjny można określić jako każdą substancję lub przedmiot (materiał lub produkt), który powstał w wyniku procesu produkcji, dla którego przedsiębiorstwo nie potrafi znaleźć zastosowania według pierwotnego przeznaczenia.



Rys. 1. Kierunek przepływu strumieni generowanych odpadów
Fig. 1. Direction of flow of generated waste streams

Istotną funkcję pełni ekosystem, który jest źródłem wszelkich surowców czerpanych przedsiębiorstwa, ale również odbiorcą odpadów i pozostałości z przedsiębiorstw, co niesie za sobą poważne konsekwencje, ponieważ przez generowanie niezamierzonych produktów w nadmiernej ilości zakłócona jest równowaga środowiskowa.

Oddziaływanie na ekosystem przybliżyli P. Kisiel, B. Zwolińska i P. Gara, którzy wyszczególnili 4-stopniową klasyfikację odpadów (rys. 2), ponadto w swojej pracy podkreślają złożoność systemu gospodarki odpadami. Klasyfikują odpady według autorów wygląda następująco [3]:

- stopień obciążenia środowiska,
- właściwości fizykochemiczne,
- miejsce wytworzenia,
- sposób zagospodarowania.



Rys. 2. Klasyfikacja wytwarzanych odpadów
Fig. 2. Classification of generated waste

Warto nadmienić, że każda z klasyfikacji przedstawionych na schemacie to osobny strumień odpadów, co podkreśla złożoność systemu. Kierunek przepływu strumieni generowanych odpadów przedstawiono na rys. 1. Ważnym zabiegiem jest grupowanie odpadów, co pozwala na sprawniejszą organizację, dana grupa odpadów, która stanowi produkt niepełnowartościowy może być poddana odzyskowi. Sortowanie ułatwia przepływ, zwiększa rytmiczność, ale również pozwala na zbadanie zależności i zapobiegania/zmniejszania przyszłych zakłóceń. Poza takimi zabiegami przedsiębiorstwo jest zobligowane do złagodzenia wpływu odpadów. Głównymi działaniami przedsiębiorstwa, które mają zmniejszyć oddziaływanie odpadów na środowisko są:

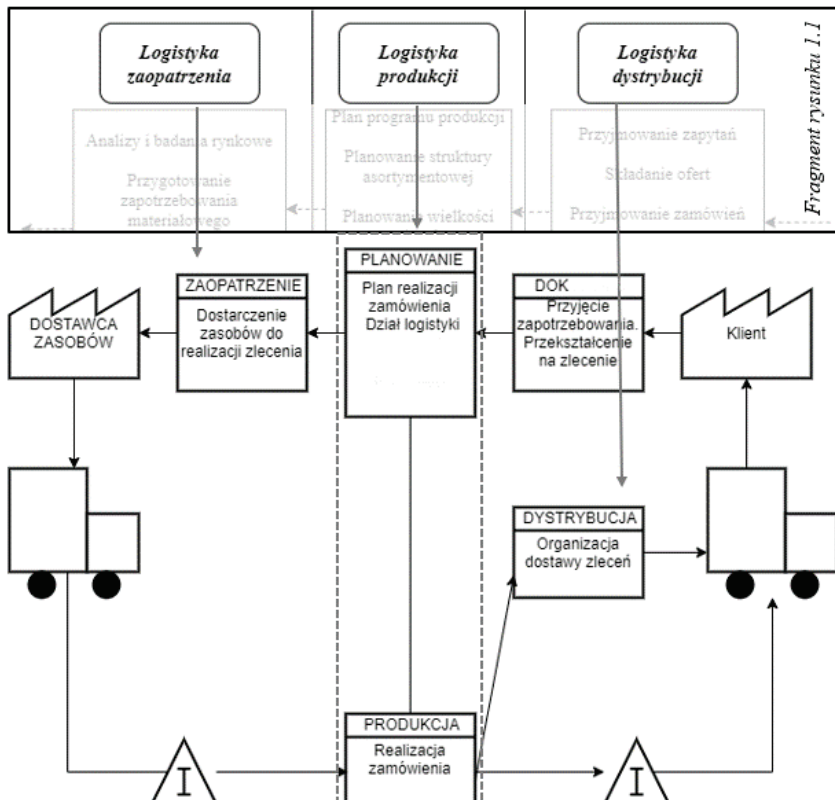
- recycling,
- odzysk odpadów,
- unieszkodliwianie odpadów,

- transport odpadów,
- składowanie odpadów.

System gospodarowania odpadami pełni ważną funkcję, ponieważ ogranicza negatywny wpływ na środowisko, wliczając w to ślad wodny oraz węglowy. Poza tym każdy *utracony* surowiec, materiał, opakowanie itp. niosą za sobą dodatkowe koszty dla przedsiębiorstwa.

3. Mapowanie strumienia wartości

Aby dokładnie zgłębić wiedzę na temat analizy strumienia wartości, najpierw należy odpowiedzieć na pytanie *Co to jest strumień wartości?* J. Czerska strumień wartości utożsamia z „procesem realizacji zlecenia” [4], a sam strumień przedstawia jako informacje i materiały wykorzystane do zrealizowania potrzeb klienta.



Rys. 3. Porównanie schematu przepływu w przedsiębiorstwie do procesu przedstawionego w postaci uproszczonego VSM

Fig. 3. Comparison of the enterprise flow diagram to the process presented in the form of a simplified VSM

Rysunek 3 przedstawia porównanie schematu przepływu w przedsiębiorstwie z procesem przedstawionym w postaci uproszczonego VSM. Górna część wykresu przedstawia przepływ informacji między ogniwami, natomiast dolna – przepływ fizyczny materiałów, surowców, wyrobów gotowych. Value Stream Mapping można zatem określić jako narzędzie, które w graficzny sposób pozwala na zobrazowanie procesów w przedsiębiorstwie. Ponadto dzięki takiemu rozwiązaniu możliwa jest analiza procesu i wykluczenie zbędnych czynności oraz usprawnienie przepływów.

Wartość w przepływach kojarzy się z kosztami i ogólnopojętymi wartościami ekonomicznymi, ponieważ klient płaci za oczekiwany produkt, natomiast przedsiębiorstwo ponosi koszty w celu wytworzenia, na przykład finansuje energię elektryczną, materiały, zasila transport wewnątrzzakładowy itp. Występują dwa rodzaje czynności:

- *VA- Value added*, czyli czynności dodające wartość,
- *NVA- Non value added*, czynności niedodające wartości do produktu.

Jak sama nazwa wskazuje, czynności VA dodają wartości do produktu, podwyższając tym samym jego atrakcyjność, a NVA to czynności, które nie dodają wartości, bynajmniej, generują jedynie koszty, podwyższając marżę. Za te czynności klient *nie chce* dodatkowo płacić i podlegają one eliminacji, ponieważ niestety całkowite wykluczenie jest niemożliwe, ponieważ czynnością NVA jest na przykład transport bliski, bez którego przepływ fizyczny nie może istnieć.

Jak już napisano, VSM jest narzędziem, które pozwala na zobrazowanie oraz analizę strumieni wartości w organizacji. Mapa jest przydatna, ponieważ poza strumieniem przedstawia informacje o zapotrzebowaniu klienta oraz jego własności, o czasie realizacji procesu, sposobie przepływu informacji w podmiocie, ale również między klientami i dostawcami, ponadto odnosi się do czasu, w którym proces generuje zysk, czyli L/T (Lead Time). Metoda VSM składa się z trzech etapów:

- Value Stream Analysis (VSA) – analiza strumienia obecnego,
- Value Stream Design (VSD) – mapowanie oczekiwanego stanu,
- Value Stream Work Plan (VSP) – plan doskonalenia i wdrożenia rozwiązań.

Trójpodział występuje ze względu na to, że najpierw należy zidentyfikować zakłócenia, problemy i obszary marnotrawstwa, a następnie można przejść do działania, czyli szukania rozwiązań. Dopiero po weryfikacji metod do wyeliminowania błędów można przystąpić do etapu wdrożenia. Żeby rozpocząć Value Stream Analysis należy wybrać proces, grupę wyrobów i okres, które będą analizowane. Po naniesieniu wszystkich czynności powstanie mapa, na podstawie której jest możliwa identyfikacja stanu strumienia obecnego według:

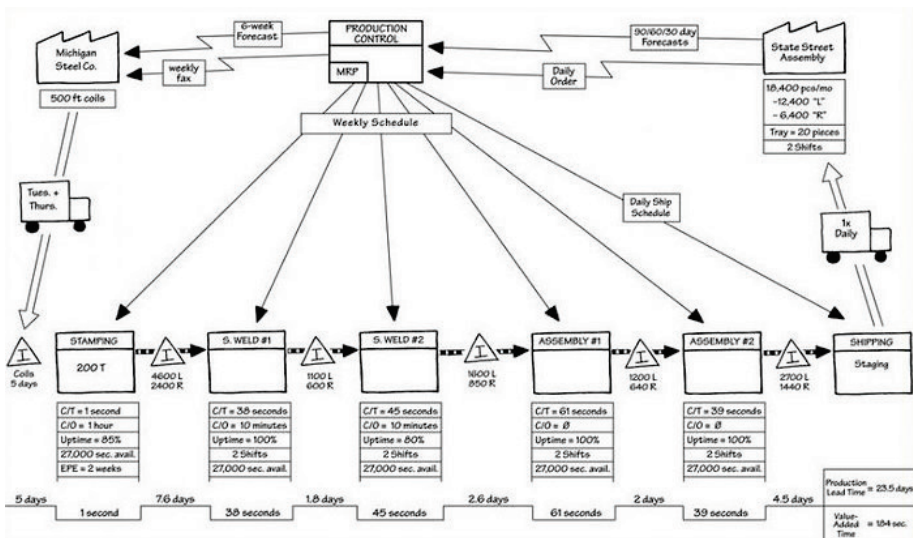
- zapotrzebowania,
- grupy wyrobów,
- ram czasowych.

Dodatkowo łatwiej scharakteryzować klientów oraz odbiorców.

We wcześniejszych rozważaniach na temat VSM wspomniano o jego strukturze w graficznej postaci, tzn. w górnej części przepływu znajdował się strumień informacji, a w dolnej przepływ fizyczny. Jednym z celów mapy stanu obecnego jest przedstawienie zależności między tymi częściami. Po sporządzeniu mapy uwidocznione są źródła marnotrawstwa, czyli wszelkie operacje niedodające wartości do wyrobu.

Po przedstawieniu poszczególnych symboli, kiedy wiadomo jakie znaczenie ma dana figura, a proces, który ma być zwizualizowany, jest znany, można przejść do tworzenia mapy. Warto jednak wspomnieć, że niezbędne jest podzielenie na 5 obszarów. Taki zabieg ma na celu przede wszystkim przejrzyste przedstawienie informacji, ale standaryzuje proces tworzenia. Na mapie wyróżnia się 5 obszarów:

- klienta,
- procesu wytwórczego,
- dostawcy,
- przepływu informacji,
- linii czasu.



Rys. 4. Przykładowa mapa stanu obecnego
Fig. 4. An exemplary map of the current state

Mapa strumienia wartości, niezależnie od tego, czy jest to mapa stanu obecnego (rys. 4) czy przyszłego, ma taką samą strukturę i zawiera przepływ informacji, przepływ produkcji, linię czasu. W analizowanym strumieniu pierwszym obszarem jest obszar klienta, który z reguły położony jest przy prawej krawędzi mapy. Obrazuje on klienta, rozumianego również jako grupę klientów, w przypadku takich samych wymagań i zapotrzebowania lub kilku klientów – w przypadku występowania zróżnicowania. Uwzględnia on również

przebieg komunikacji, co ostatecznie pozwala na wykluczenie zakłóceń na poziomie kanału komunikacyjnego.

Kolejnym obszarem podejmowanej analizy jest proces wytwórczy, na którym wyróżnia się trzy typy czynności, związane z transportem, magazynowaniem, czynnościami wytwórczymi. Każda z nich ma przypisaną tabelkę z informacjami. W zależności od rodzaju operacji zawiera: długość trasy, czas jej przebycia i ilość transportowanych dóbr w czasie 1 cyklu transportowego, dla operacji transportowych; poziom zapasu oraz liczbę dni, w których zapas jest w stanie pokryć zapotrzebowanie klienta, określane jako *days of hand (DOH)*, dla operacji magazynowych; czas cyklu na stanowisku *C/T*, czas cyklu produktu *C/T prod.*, czas przebrojenia *C/O*, liczba sztuk wyprodukowanych w jednym cyklu *szt./C/T*, w przypadku operacji wytwórczych. Ponadto w procesie produkcyjnym wyróżnia się informacje o wielkości partii, liczbie stanowisk oraz operatorów, ilości przebrojeń, która jest wymuszona przez liczbę asortymentu, przy występowaniu wad produkcyjnych określa się poziom defektów, efektywność maszyn za pomocą wskaźnika *OEE (Overall Equipment Effectiveness)* oraz *EPE*, czyli elastyczność operacji.

Równie ważnym obszarem jest obszar dostawcy/dostawców. Dzięki zawartym informacjom i sposobie komunikacji z dostawcami przedsiębiorstwo jest w stanie ocenić dostawcę. Warto wspomnieć, że mapa zawiera jedynie kluczowych dostawców. Zgromadzone dane służą do badania czasu, w którym zapas pokrywa zapotrzebowanie produkcyjne.

Przepływ informacji jest obszarem czwartym. Jest on równie istotny jak przepływ fizyczny, dzięki niemu możliwe jest sprzężenie między podsystemami w przedsiębiorstwie. Żeby zachować ciągłość procesów w przedsiębiorstwie, konieczne są nieustanne kontrola zapotrzebowania produkcyjnego oraz klienta, monitorowanie zapasu i stanów magazynowych oraz udostępnianie tych informacji do poszczególnych działów, w celu uzyskania równowagi.

Każdy z obszarów odnosi się do czynności, których wykonanie jest niezbędne do zachowania przepływu w przedsiębiorstwie. Istotny jest fakt, że czynności odbywają się w konkretnym czasie, który jest determinantą całego procesu. Wykorzystanie VSM ma na celu jego optymalizację w zależności od ówczesnych warunków. Dlatego ostatnim obszarem mapy strumienia wartości jest linia czasu. Jest położona w dolnej części mapy i z reguły składa się z 2, czasem 3 poziomów. Zawiera informacje o czasie czynności dodających i niedodających wartości, czasie i długości transportu oraz długości składowania buforu (w DOH), w ujęciu całego procesu.

Na pierwszym poziomie, czyli górnym, znajduje się czas realizowania czynności niedodających wartości NVA. Poziom drugi, czyli dolny 1, zawiera informacje o czasie cyklu danego produktu, tzn. o czynnościach wytwórczych, które dodają wartość do produktu, zazwyczaj jest to czas procesu. Poziom dolny 2 jest uszczegółowieniem poziomu dolnego 1, tzn. koncentruje się na czynnościach, które faktycznie dodają wartości, czyli pomija operacje przy danym stanowisku.

Podsumowaniem linii czasu jest tabelka uwzględniająca L/T, P/T i VA. Są to wartości, które przedstawiają sumy:

- L/T *lead time*, wszystkich czasów (czas zamrożenia finansów w produkcji),
- P/T *processing time*, czasów z poziomu dolnego 1,
- VA *value added*, czasów, w których faktycznie występuje wartość dodana, czyli wyłącznie czas poświęcony na proces wytwórczy.

Powyższe zasady tworzenia, symbole i obszary są wykorzystywane niezależnie od rodzaju mapy. Takie obrazowanie sytuacji obecnej ma na celu stworzenie strategii w logistycznym zarządzaniu procesów produkcyjnych, a przy tym wykreowanie planu doskonalenia, który może być zorientowany zarówno na krótki, jak i długi okres. Ponadto dzięki temu narzędziu możliwe jest stworzenie podsystemu zarządzania procesami; w przedsiębiorstwach przemysłowych są to procesy wytwórcze. Ważną rolą pełnioną przez mapę jest wizualizacja powiązań między *material flow* a *information flow*.

Podczas tworzenia mapy strumienia w przedsiębiorstwie ważne jest, aby każdy pracownik miał do niej dostęp. Z tego względu korzystne jest tworzenie mapy w dużym formacie, metodą tradycyjną, czyli narysowanie.

VSM w mapowaniu odpadów

Do badań wykorzystano metodologię mapowania strumienia wartości, czyli Value Stream Mapping, jednak z uwagi na charakter strumienia, który jest tworzony przez przepływ odpadów, narzędzie zostało użyte w sposób niekonwencjonalny. Odpad sam w sobie nie jest wartością, jednak odpowiednio przystosowany VSM umożliwia analizę czynności realizowanych podczas przepływu strumienia odpadów. Gionata Carmignani w artykule dla *International Journal of Production Research* posługuje się terminem *Scrap Value Stream Mapping* [5], który jest alternatywą dla przepływu odpadów. Jest narzędziem bazującym na klasycznym VSM i innych narzędziach Lean Production, S-VSM to 5 kroków:

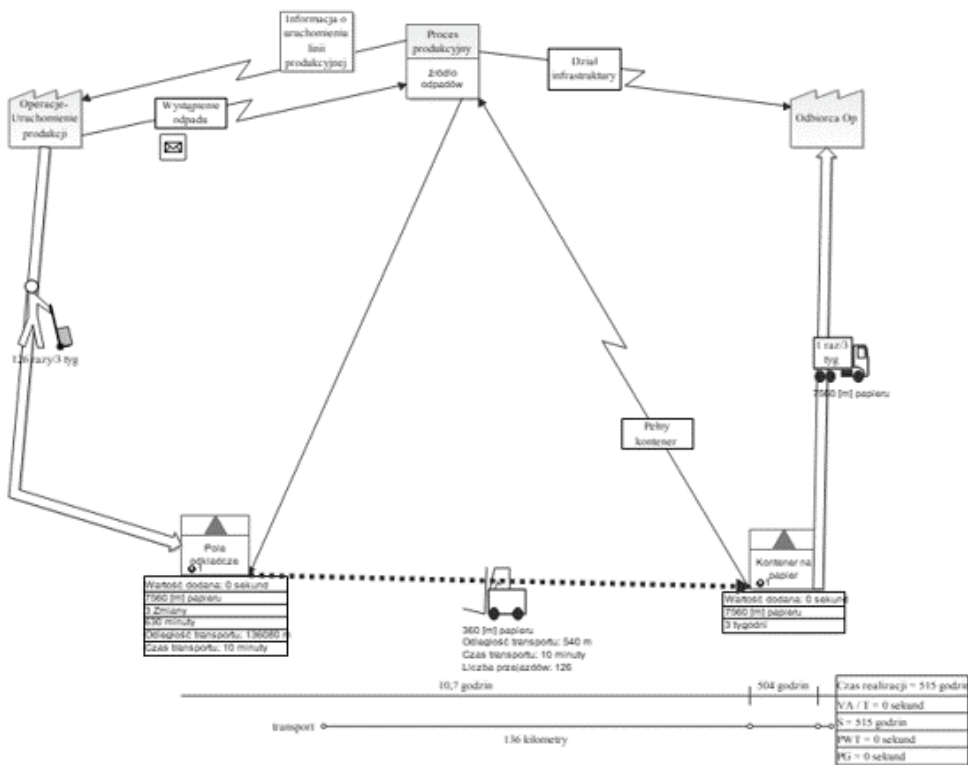
- identyfikacja granic procesów i kategorii strat,
- mapowanie stanu obecnego,
- analiza bieżących procesów i strumienia odpadów,
- mapowanie stanu przyszłego i szacowanie oszczędności,
- zdefiniowanie kluczowych wskaźników do monitorowania efektów.

Mimo że S-VSM jest powiązany z klasycznym VSM, to należy pamiętać, że inaczej definiowani są dostawcy, którzy w przypadku przepływu materiałowego, dostarczali dobra. W przypadku odpadów źródłem na wejściu są operacje i procesy technologiczne, które generują odpad. Natomiast odbiorcą, w zależności od procesu i rodzaju otrzymanego odpadu, są na przykład przedsiębiorstwa, dla których generowany odpad jest surowcem, materiałem. Często odbiorcą odpadu, w różnej postaci, jest samo przedsiębiorstwo, które neutralizuje negatywne oddziaływanie przez przekształcenie, recycling i ponownie używa go w swoich procesach.

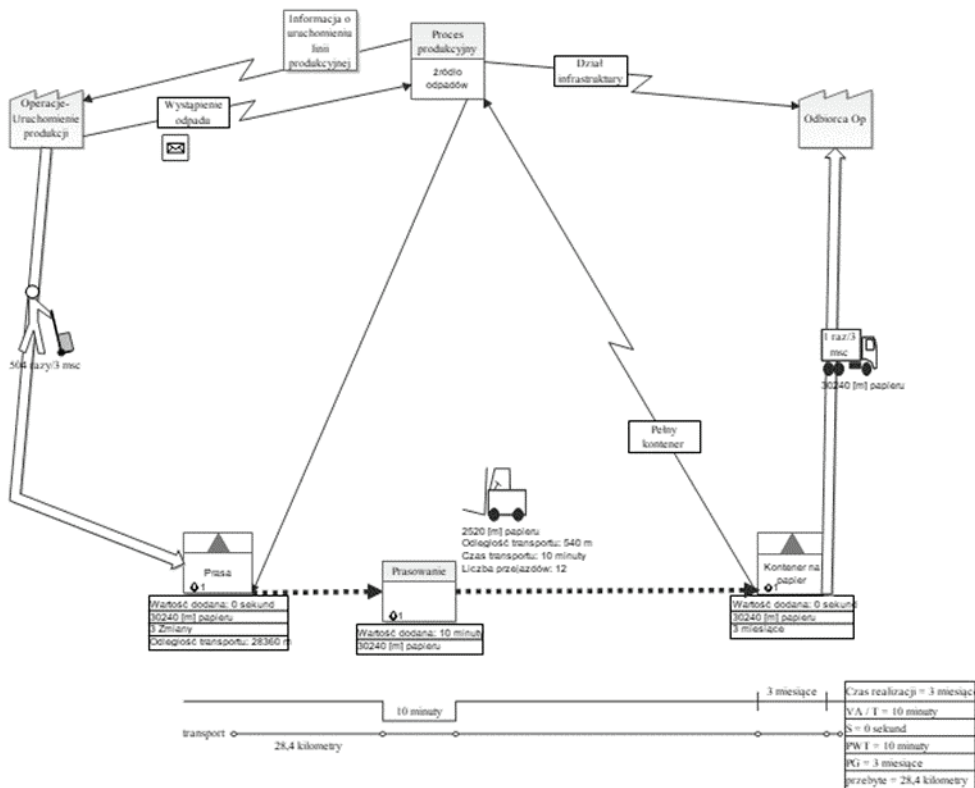
Studium przypadku

Podstawą do zbudowania mapy jest znajomość procesu oraz sposób radzenia sobie z odpadami, a przede wszystkim zlokalizowanie miejsca, gdzie można wprowadzić usprawnienie. W wyniku tego zidentyfikowano problem związany z długą trasą pokonywaną przez operatorów, podejmowaną w celu transportu odpadu papierowego do kontenera.

Na linii produkcyjnej równocześnie umieszcza się 2 rolki. Biorąc pod uwagę, że przedsiębiorstwo pracuje w trybie trzymianowym, gdzie każda trwa 8 godzin, można oszacować, że w ciągu doby przedsiębiorstwo zużywa 12 rolek papieru. Po każdym uruchomieniu produkcji konieczny jest transport papieru do wyznaczonego kontenera, czyli pracownicy muszą 6 razy przebyć drogę ok. 540 m, co w sumie daje ok. 3 240 m trasy, pokonywanych z ładunkiem.



Rys. 5. Mapa stanu obecnego
Fig. 5. Current state map



Rys. 6. Mapa stanu proponowanego
Fig. 6. Map of the proposed state

Powyższy rysunek wizualizuje operacje związane z przepływem strumienia odpadów papierowych. Są to czynności magazynowe, które nie dodają żadnych wartości. Jednak odpad sam w sobie nie jest wartością, tylko stratą dla przedsiębiorstwa, dlatego rozpatrzono go w innych kategoriach.

Rysunek 6 przedstawia mapę strumienia odpadów papierowych stanu proponowanego. Mimo że jest sporządzona w odniesieniu do 3 miesięcy, to skumulowana trasa zmniejsza się do 28,4 kilometra. Porównując, w ciągu 3 tygodni operator może przybyć 7 020 m, a w istniejącej sytuacji jest to odległość 136 080 m.

4. Podsumowanie

Po dostosowaniu VSM do standardu odpadów zlokalizowano miejsca, w których można wprowadzić usprawnienia. Strumień odpadów w przedsiębiorstwa generuje konieczność podjęcia wielu cykli transportowych,

które przyczyniają się do wzrostu kosztów. Trasa pokonywana przez operatorów wymaga poświęcenia długiego czasu, a ponadto długość trasy. Transport jest czynnością, która nie dodaje wartości, czyli trzeba go zmniejszyć.

Zidentyfikowano problemy związane z długim czasem składowania, zbyt częstym podejmowaniem cykli transportowych, co przekłada się na długość pokonywanej trasy oraz czasem, który operatorzy muszą poświęcić na zbędne operacje. Przede wszystkim przedsiębiorstwo powinno zwiększyć pojemność wózka A, ponieważ w trakcie awarii operator musi kilkakrotnie pokonywać trasę do kruszarki i z powrotem, w celu wymiany wózka na pusty. Wprowadzając taką zmianę operator musiałby pokonać trasę tylko jeden raz, tak jak przy standardowej produkcji, czyli na koniec zmiany. Kolejnym rozwiązaniem może być prasowanie odpadu papierowego, co zmniejszy ilość podejmowanych cykli transportowych i przełoży się na skrócenie podejmowanej drogi, dodatkowo odbiór odpadu odbywałby się rzadziej, a przedsiębiorstwo ponosiłoby mniejsze koszty transportowe. Odpad mokry i suchy, przed kruszeniem mógłby zostać poddany podziałowi na odpad zielony i biały. Powstałyby 2 rodzaje kruszywa, którego czas składowania byłby krótszy niż kruszywa mieszanego. Ponadto w procesie kruszenia, operację wypalania można zastąpić przesiewaniem, a odzyskany papier sprzedać, tak jak odpad papierowy. Dodatkowo byłoby to korzystniejsze dla ekosystemu.

VS – mimo że jest narzędziem do analizy strumienia wartości, którymi z reguły są materiały, dobrze sprawdza się w przypadku analizy strumieni odpadów. Dzięki niej można m.in. zidentyfikować miejsca i czynności w procesie przepływu, których eliminacja lub ich minimalizacja pozwalają na skrócenie czasu trwania zwłaszcza tych czynności, które nie dodają wartości. Wpływa to na minimalizowanie kosztów, które przedsiębiorstwo ponosi podczas realizacji czynności związanych z przepływem odpadów w przedsiębiorstwie.

Bibliografia

1. Merkisz-Guranowska A., Logistyka recyklingu odpadów, jako jeden z elementów systemu logistycznego Polski, prace naukowe Politechniki Warszawskiej, z. 75, Warszawa 2010.
2. Dz. U. 2020.0.797 t.j. – Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach, artykuł 3.
3. Gara P., Kisiel P., Zwolińska B., Systemowe podejście do problemu zagospodarowania odpadów przemysłowych, Automatyka/ Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydawnictwo AGH, t. 15, z. 2, Kraków 2011, s. 219-227.
4. Czerska J., Doskonalenie strumienia wartości, Difin, Warszawa 2009.
5. Carmignani G., Scrap value stream mapping (S-VSM): a new approach to improve the supply scrap management proces. International Journal of Production Research, Vol. 55(12), 2017, s. 3559-3576.

WYKORZYSTANIE VSM W MAPOWANIU STRUMIENI ODPADÓW POPRODUKCYJNYCH

Streszczenie

Cele niniejszego artykułu to przeprowadzenie analizy przepływu strumienia odpadów poprodukcyjnych oraz przedstawienie propozycji projektu zmian. Badania oparto na przedsiębiorstwie branży budowlanej zajmującym się produkcją płyt gipsowo-kartonowych. Do przeprowadzenia analizy użyto Value Stream Mapping, odpowiednio przystosowany do analizy strumieni odpadów. Wydzielono dwa strumienie, które przedstawiono za pomocą map strumienia wartości, a następnie przedstawiono model w programie iGrafx, dzięki któremu możliwe było przeprowadzenie symulacji. Wygenerowane raporty dały klarowne wyniki, a po wprowadzeniu modyfikacji modelu program umożliwił natychmiastowe porównanie wyników, które pozwoliły określić, czy wdrożone usprawnienia są korzystne dla przedsiębiorstwa.

Słowa kluczowe: mapowanie strumienia wartości, strumień odpadów, proces zarządzania odpadami, odpady poprodukcyjne, mapowanie strumienia odpadów.

USING VSM IN MAPPING POST-PRODUCTION WASTE STREAMS

Abstract

The purpose of this study is to analyze the flow of post-production waste and to present a proposal for a draft of changes. The research was based on a plasterboard production company in the construction industry. Value Stream Mapping, appropriately adapted to the analysis of waste streams, was used to carry out the analysis. Two streams were distinguished, which were presented by means of value stream maps, and then the model was presented in the iGrafx program, thanks to which it was possible to perform the simulation. The generated reports gave clear results, and after modifying the model, the program made it possible to immediately compare the results, which allowed to determine whether the implemented improvements were beneficial for the company.

Keywords: value stream mapping, waste stream, waste management process, post-production waste, waste stream mapping.

Shakir Ul AZAM ¹, Beata ORLIŃSKA²

SOLID CATALYST WITH IONIC LIQUID LAYER (SCILL), A NOVEL CATALYTIC SYSTEM FOR HYDROCARBON OXIDATION

1. Introduction

The oxidation of hydrocarbon in the liquid phase into highly valuable products like alcohols, ketones, aldehydes, carboxylic acids, peroxides, and epoxides is one of the most important industrial petrochemical processes [1]. The products obtained from the oxidation processes are used later as a raw material for the production of many industrial petrochemical-based products like adhesives, cosmetics, paints, fertilizers, clothing, rubber, fabrics, and detergents [2].

The world's annual production of ethylbenzene hydroperoxide via the oxidation of ethylbenzene is almost 6 million tons while the production of cumene hydroperoxide via cumene oxidation is around 17 million tons. The oxidation of ethylbenzene at the industrial level is performed at a temperature of 140-150°C while maintaining 0.3MPa pressure and the conversion of ethylbenzene for this process is 7-8% with a selectivity of 85% toward ethylbenzene hydroperoxide. Similarly, cumene is oxidized industrially at a temperature of 110-140°C with a pressure of 0.6Mpa and the conversion of cumene is 20-30% with a selectivity of 90-95% toward cumene hydroperoxide. Both the oxidation processes are performed without a catalyst [3].

Conventionally, a stoichiometric amount of old-fashioned oxidants such as e.g., potassium permanganate (KMnO₄), manganese dioxide (MnO₂), and Selenium dioxide (SeO₂) were used, generating a large amount of waste. Methods that use peroxides (hydroperoxides, peroxy acids, hydrogen peroxide)

¹shakir.ul.azam@polsl.pl, Department of Chemical Organic Technology and Petrochemistry, Silesian University of Technology, <https://www.techorg.polsl.pl/index.php/start.html>.

²Beata.Orlinska@polsl.pl, Department of Chemical Organic Technology and Petrochemistry, Silesian University of Technology, <https://www.techorg.polsl.pl/index.php/start.html>.

have also been employed, however, these oxidants were quite expensive [4]. The preferred oxidant is molecular oxygen because it is easily available, cheap, and environmentally friendly [5]. However, in order to increase the oxygen activity towards relatively strong C-H bond catalysts and/or harsh conditions have to be applied.

The oxidation reactions of hydrocarbons can be performed via the catalytic method and noncatalytic method, but the former process has an advantage over the latter one because the noncatalytic method process is very toxic, corrosive, unstable, nonspecific, and required elevated temperature, and pressure due to which the process becomes very expensive. In the catalytic method, homogenous and heterogeneous catalysts are used to carry out the reactions. The conversion of the reactant is high for the case of a homogenous catalyst, moreover, it is specific toward the product, but it is quite difficult to separate the catalyst from the mixture, hence contaminating the product. The homogenous catalyst is also very expensive, producing huge waste and the susceptibility of the reactor walls toward corrosion is very high. While heterogeneous catalyst is quite stable, can be recycled and reused easily, have low cost, and is environmentally friendly [4]. The main problem with heterogeneous catalysts is that they have low selectivity as well as susceptible to poisoning. Therefore, techniques have been developed to increase the selectivity of the heterogeneous catalyst while coating it with ionic liquids [6].

The motivation behind the conference paper is to suggest a path for future research work to enhance the efficiency of the oxidation processes. The conventional processes have low efficiency while producing huge waste and it is the need the time to shift these old processes to a greener one. Therefore, this study aims to achieve an oxidation process that fulfills the criteria of sustainability while closely observing the 3Rs (reduce, recycle and reuse) of green chemistry, to produce a highly efficient and stable catalyst, with low cost. Consequently, we critically analyzed the ionic liquids and their use in heterogeneous catalytic processes.

2. Ionic Liquids in Catalysis

Ionic liquids (ILs) are salts having melting points lower than 100°C and have low vapor pressures [7]. Ionic liquids have a unique property and display various intermolecular interactions between their ions, such as hydrogen bonding, Coulombic, and Vander-Waals interactions [8]. Wilkes et al. [9] 1982 first reported tetrachloroaluminates as room temperature ionic liquids (first-generation). Later, in 1992 air and water stable, tetrafluoroborate have been

reported as second-generation ionic liquids which have been used in various organic reactions as a reaction media [10]. Davis introduced the third-generation ionic liquids, which can be modified and applied for a specific task [11].

Recently ionic liquids gained momentous importance due to their exceptional properties like negligible vapor pressure, high polarity, inflammability, low melting point, high thermal and chemical stability, high ionic conductivity, structural designability, wide electrochemical window, and recyclability [12]. Moreover, ionic liquids have tunable properties and viscosity, density, polarity, hydrophobicity, acid-base properties, and affinity to organic and inorganic substances by means of adequate anion-cation combination [13]. These properties make ionic liquids an ideal candidate for various applications like solvents (to replace volatile organic solvents), electrochemistry as electrolytes and conductive polymer, liquid and solid carriers, surfactant, chemical separation, and catalysis as a catalyst, co-catalyst, and catalyst support [14].

Ionic liquids have been proven to be a suitable catalyst due to their unprecedented properties. Many researchers have used ionic liquids in catalysis for various applications [6, 8, 15, 16]. There are two ways that ionic liquids can be used in catalysis: Liquid-ionic liquid biphasic catalysis and ionic liquid thin film catalysis. In the liquid-ionic liquid biphasic catalysis, ionic liquids immobilize the homogenous catalyst and formed a biphasic system, where one of the phases consists of the dissolved catalyst in ionic liquid while the other phase is composed of the reagents [17]. Ionic liquids have also been reported as an active catalysts in the biphasic system otherwise, have been used as bulk solvents for a transition metal catalyst forming a catalytically active ionic catalyst solution [18].

The liquid-ionic liquid biphasic catalysis is lucrative because the catalyst can be separated from the reaction mixture and can be recycled and reused multiple times [19] but there are also several drawbacks, for instance; due to the polarity of certain reagents the catalyst leached out from the ionic liquid [20]; deactivation of the catalyst due to the absorption of moisture and various contaminants by the ionic liquids[21]; difficult to achieve maximum product yield due to the high viscosity of ionic liquids [22]; a large amount of ionic liquid is required which uneconomical because ionic liquids are expensive [23]. The higher viscosity of the ionic liquid phase inhibits the mass transfer rate, due to which the substrate transfer through the ionic liquid hampers, which in turn reduces the overall reaction rate and utilization of the ionic liquids because of the slow mass transfer in the ionic liquid-based catalyst, the reactant will not be in contact with the reactants [24].

The promising way to overcome the limitation associated with Liquid-ionic liquid biphasic catalysis in ionic liquid thin film catalysis. The ionic liquid thin

film catalysis provides the active catalyst in the form of the thin layer which abridges the diffusion pathway thereby increasing the diffusion rate. The ionic liquid thin film catalysis can be employed in two different ways [24]:

- Supported Ionic liquid Phase Catalysis (SILPC): in this case, the ionic liquid thin film carries the dissolved catalyst over the porous solid support and thereby represents the homogenous catalyst.
- Solid Catalyst with the Ionic liquid layer (SCILL): in this case, the active catalyst or support material consists of the ionic liquid thin phase without any dissolved catalyst and thereby representing the ionic liquid modified heterogeneous catalyst.

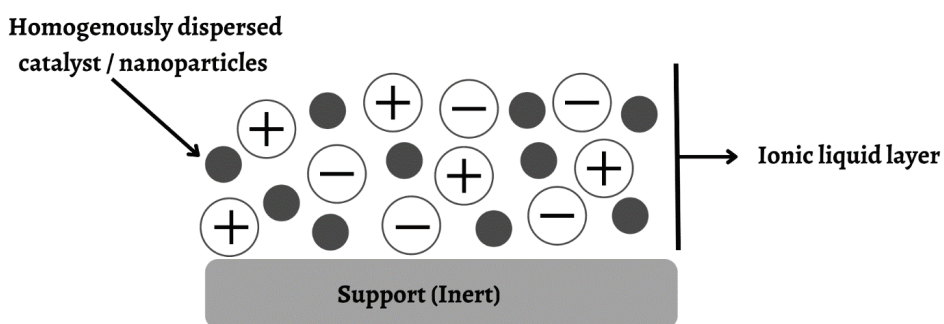


Fig. 1. Schematic representation of SILPC system

Rys. 1. Schematyczne przedstawienie systemu SILPC

Both the cases have been represented in Figures 1 and 2 and both the system may exist simultaneously in a transition state apart from SILP and SCILL. It is quite possible in a certain reaction case that SILP catalyst may undergo thermal degradation and be transformed to a SCILL system that contains the ionic liquid supported on catalyst nanoparticles. In the other case, the SCILL system may transform to SILP in certain reaction conditions by the dissolution of the active catalyst particles in the thin ionic liquid film.

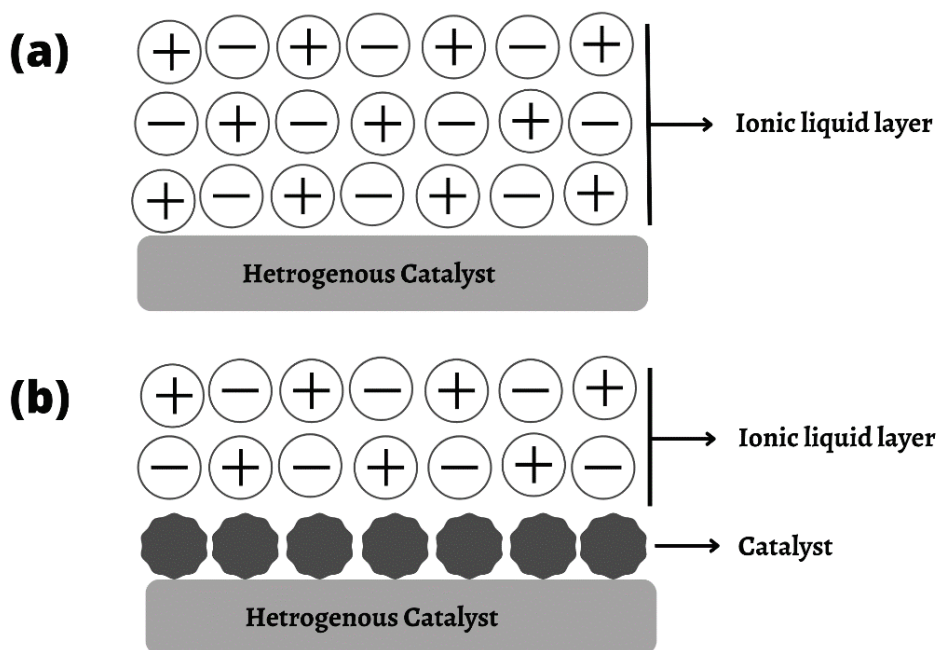


Fig. 2. Schematic representation of SCILL systems (a) support material is an active catalyst (b) support is an inert material with a coated catalyst

Rys. 2. Schematyczne przedstawienie systemów SCILL (a) nośnik to aktywny katalizator (b) nośnik to obojętny materiał z powlekanym katalizatorem

3. Solid Catalyst with the Ionic liquid layer (SCILL)

SCILL is one of the best methods to employ ionic liquid in any chemical reaction. In his method, the ionic liquid is not used as a catalyst directly but rather it is coated over a solid catalyst in the form of a thin film. In such catalysis, the main role is not to only cote ionic liquid over the catalyst surface but to modify the activity of the solid catalyst and therefore ionic liquid is coated over the internal pores of a solid porous catalyst. SCILL system can be synthesized in two different ways as can be observed in Figure 2. The first way is to directly cote the ionic liquid over the catalyst surface and the second way is to immobilize the catalyst nanoparticles over inert support after that ionic liquid is coated over the immobilized catalyst nanoparticles [25].

Although heterogeneous catalysts have many advantages, however, also have certain limitations, such as low selectivity compared to homogenous catalysts. Therefore, ionic liquids can be used to improve selectivity, and activity and protect the heterogeneous catalyst from poisoning. The ionic liquid coating over

the catalyst's internal pores may change the activity and selectivity of the heterogeneous catalyst in different ways [24]:

- The ionic liquid may affect the heterogeneous catalyst positively by enhancing the catalyst properties as a cocatalyst. For instance, the ionic liquid may interact with the active sites of the catalyst and alter its adsorption and reaction properties thereby enhancing the selectivity of the catalyst toward the main product by suppressing the unwanted side reactions.
- The ionic liquid layer over the catalyst pores may alter the effective concentration of the reactants, intermediates, and products at the sites of the solid catalyst, as compared to the uncoated one. The solubility of the reactants (liquid/gaseous) in the ionic liquid is different from that in the pure organic liquid, for instance, the selectivity toward the intermediate product is favored, if the solubility of the intermediate product is less soluble in the ionic liquid than the reactant.

The selection of the ionic liquid, therefore, is crucial to enhancing the properties of the catalyst. The proper selection of ionic liquid makes it possible to control the solubilities of the reactants and products in ionic liquids, thus assisting the reactants to the active centers of the catalyst and impeding the occurrence of the undesired reactions. Furthermore, the product can be easily isolated in the reaction mixture if the solubility of the ionic liquid is more toward the reactant as compared to the product [6].

4. SCILL System for Hydrocarbon Oxidation Reaction

Solid Catalyst with the Ionic liquid layer (SCILL) has been employed for various processes in the literature, for instance, hydrogenation reactions [26-28], and oxidation reactions [29, 30] but the SCILL system has been applied for oxidation of hydrocarbon by our research group [31, 32]. Dobras et al., [25] investigated the catalytic activity of immobilized N-Hydroxyphthalimide (NHPI) over silica gel (SiOCO-NHPI) via an ester bond coated with various ionic liquids with dissolved CoCl_2 ($\text{SiOCO-NHPI@CoCl}_2\text{@IL}$) for the oxidation of ethylbenzene by utilizing molecular oxygen as an oxidant. The ionic liquids in the study was used 1-ethyl-3-methylimidazolium [emim], 1-butyl-3-methylimidazolium [bmim], 1-hexyl-3-methylimidazolium [hmim], 1-octyl-3-methylimidazolium [omim], 1-decyl-3-methylimidazolium [C_{10}mim], and anions: [CH_3OSO_3], octylsulfate ([OcOSO_3]), [$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3$], [Br], [Cl], [CF_3SO_3], [BF_4], [PF_6], and [$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$] ([NTf_2]). The reactions were performed at 80°C , 0.1MPa, and 1200 rpm for 6 hours. Their results showed that

the coating of ionic liquid enhanced the conversion of ethylbenzene and the highest conversion for ethylbenzene was obtained for SiOCO-NHPI@CoCl₂@[bmim][OcOSO₃] SCILL system. Moreover, they investigated the recovery and reuse of the catalyst by recycling the catalyst four times, and the conversion for each cycle was decreased (not significantly) due to the loss of ionic liquid (by washing).

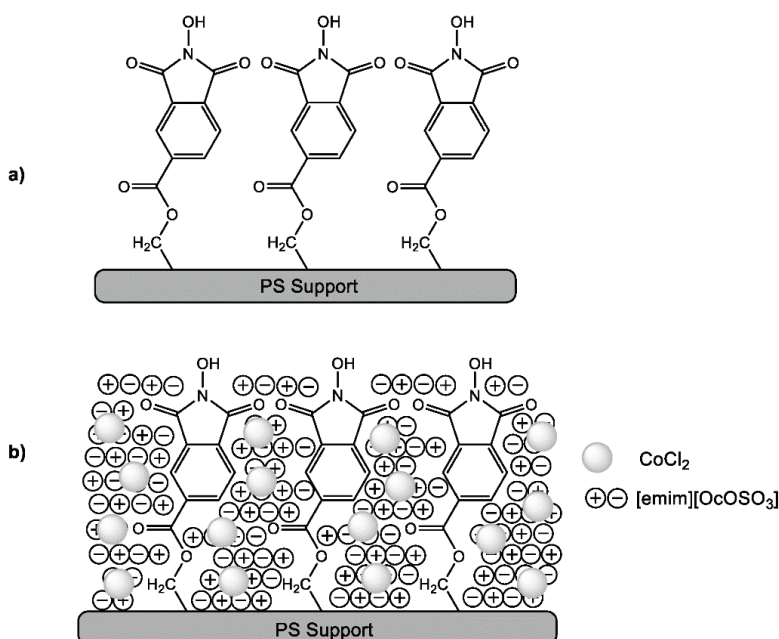


Fig. 3. Catalytic systems synthesized and investigated by Talik et al., [26] (a) PS-NHPI, (b) PS-NHPI@CoCl₂@([emim][OcOSO₃])

Rys. 3. Systemy katalityczne zsyntetyzowane i zbadane przez Talik i in., [26] (a) PS-NHPI, (b) PS-NHPI@CoCl₂@([emim][OcOSO₃])

5. Future Perspective

The ionic liquids with their unprecedented properties could have a gigantic impact on future research work, especially in the field of hydrocarbon oxidation. Ionic liquids so far have been applied in the catalytic processes in the form of liquid-ionic liquid biphasic catalysis, and ionic liquid thin film catalysis (SILPC and SCILL). Few research works have been reported in the literature, in fact from our research group, that over previous researchers have applied the SCILL

and SCILL/SILPC catalytic systems for the hydrocarbon oxidation reactions. They SCILL have improved the conversion of ethylbenzene as well as the selectivity toward acetophenone. In the future research work could be performed by using ionic liquid thin film catalysis (SCILL and SILP), and the SCILL system has the potential to be considered as the next generation catalyst in the field of hydrocarbon oxidation processes. The ionic liquid thin film over the catalyst has not only the capability to enhance the activity and selectivity of the catalyst but also impedes the catalyst poisoning effect. Moreover, SCILL system is a lucrative choice to go for it to obtain a sustainable process that can obligate the principles of circular economy and green chemistry.

6. Conclusion

Hydrocarbon oxidation processes are undeniable and essential in petrochemical processes and to augment the efficiency of the processes, a novel catalytic system has been discussed. The use of ionic liquids in heterogeneous catalysis has also been discussed thoroughly. The ionic liquid in the form of a thin layer over the heterogenous catalyst can improve the activity and selectivity of the catalyst. The supported catalyst ionic liquid layer (SCILL) is a quite lucrative catalytic system as the ionic liquid is acting as a cocatalyst meanwhile protecting the heterogeneous catalyst over the poisoning. Moreover, the SCILL system has been applied to oxidize hydrocarbons by our research group only and reported. After analyzing their results, it is concluded the SCILL system has increased the conversion as well as the selectivity for ethylbenzene oxidation. Furthermore, SCILL system has the potential to become the next-generation catalyst in hydrocarbon oxidation processes.

References

1. A.K Suresh, M.M. Sharma, T. Sridhar, *Engineering aspects of industrial liquid-phase air oxidation of hydrocarbons*. Industrial & engineering chemistry research, 2000. 39(11): p. 3958-3997.
2. S. Matar, L.F. Hatch, *Chemistry of petrochemical processes*. 2001: Elsevier.
3. G. Dobras, B. Orlińska, *Aerobic oxidation of alkylaromatic hydrocarbons to hydroperoxides catalysed by N-hydroxyimides in ionic liquids as solvents*. Applied Catalysis A: General, 2018. 561: p. 59-67.
4. M. Rahman, et al., *Recent development of catalytic materials for ethylbenzene oxidation*. Journal of Nanomaterials, 2020.

5. E. Roduner, et al., *Selective Catalytic Oxidation of C H Bonds with Molecular Oxygen*. ChemCatChem, 2013. 5(1): p. 82-112.
6. O. Bartlewicz, et al., *Heterogeneous catalysis with the participation of ionic liquids*. Catalysts, 2020. 10(11): p. 1227.
7. K. Sood, Y. Saini, K.K. Thakur, *Ionic liquids in catalysis: A review*. Materials Today: Proceedings, 2021.
8. R.L. Vekariya, *A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations*. Journal of Molecular Liquids, 2017. 227: p. 44-60.
9. J.S. Wilkes, et al., *Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis*. Inorganic Chemistry, 1982. 21(3): p. 1263-1264.
10. J. Wilkes, *MJ Zaworotko J Chem Soc. Chem. Commun*, 1992. 965.
11. H. Davis, J. James, *Task-specific ionic liquids*. Chemistry letters, 2004. 33(9): p. 1072-1077.
12. F.U. Shah, R. An, N. Muhammad, *Properties and Applications of Ionic Liquids in Energy and Environmental Science*. Frontiers in Chemistry, 2020: p. 1190.
13. K. Yavir, et al., *Analytical applications and physicochemical properties of ionic liquid-based hybrid materials: A review*. Analytica Chimica Acta, 2019. 1054: p. 1-16.
14. J.-F. Liu, G.-B. Jiang, J.Å. Jönsson, *Application of ionic liquids in analytical chemistry*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2005. 24(1): p. 20-27.
15. T. Welton, , *Ionic liquids in catalysis*. Coordination chemistry reviews, 2004. 248(21-24): p. 2459-2477.
16. R. Ratti, *Ionic liquids: synthesis and applications in catalysis*. Adv. Chem, 2014. 2014(3): p. 1-16.
17. J. Dupont, et al., *Pd (II)-dissolved in ionic liquids: a recyclable catalytic system for the selective biphasic hydrogenation of dienes to monoenes*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2000. 11: p. 293-297.
18. Q. Hou, et al., *An ionic liquid–organic solvent biphasic system for efficient production of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrates at high concentrations*. RSC advances, 2017. 7(75): p. 47288-47296.
19. H.-T. Wong, et al., *Recovery and reuse of ionic liquids and palladium catalyst for Suzuki reactions using organic solvent nanofiltration*. Green Chemistry, 2006. 8(4): p. 373-379.
20. M. Jankowska-Wajda, et al., *Highly efficient hydrosilylation catalysts based on chloroplatinate “ionic liquids”*. Journal of Catalysis, 2019. 374: p. 266-275.
21. S. Keskin, et al., *A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications*. The Journal of Supercritical Fluids, 2007. 43(1): p. 150-180.
22. S.K. Singh, A.W. Savoy, *Ionic liquids synthesis and applications: An overview*. Journal of Molecular Liquids, 2020. 297: p. 112038.

23. D.-W. Kim, et al., *Catalytic applications of immobilized ionic liquids for synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2013. 30(11): p. 1973-1984.
24. H.-P. Steinrueck, P. Wasserscheid, *Ionic liquids in catalysis*. Catalysis Letters, 2015. 145(1): p. 380-397.
25. T. Selvam, A. Machoke, W. Schwieger, *Supported ionic liquids on non-porous and porous inorganic materials – A topical review*. Applied Catalysis A: General, 2012. 445: p. 92-101.
26. J. Arras, et al., *The promoting effect of a dicyanamide based ionic liquid in the selective hydrogenation of citral*. Chemical communications, 2008(34): p. 4058-4060.
27. J. Arras, et al., *Regioselective catalytic hydrogenation of citral with ionic liquids as reaction modifiers*. Green Chemistry, 2009. 11(5): p. 716-723.
28. U. Kernchen, et al., *Solid catalyst with ionic liquid layer (SCILL) – A new concept to improve selectivity illustrated by hydrogenation of cyclooctadiene*. Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology, 2007. 30(8): p. 985-994.
29. B. Karimi, E. Badreh, *SBA-15-functionalized TEMPO confined ionic liquid: an efficient catalyst system for transition-metal-free aerobic oxidation of alcohols with improved selectivity*. Organic & Biomolecular Chemistry, 2011. 9(11): p. 4194-4198.
30. L. Liu, et al., *Supported ionic-liquid layer on polystyrene-TEMPO resin: a highly efficient catalyst for selective oxidation of activated alcohols with molecular oxygen*. Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly, 2013. 144(2): p. 251-254.
31. G. Dobras, et al., *N-hydroxyphthalimide supported on silica coated with ionic liquids containing CoCl₂ (SCILLs) as new catalytic system for solvent-free ethylbenzene oxidation*. Catalysts, 2020. 10(2): p. 252.
32. G. Talik, et al., *N-Hydroxyphthalimide on a Polystyrene Support Coated with Co (II)-Containing Ionic Liquid as a New Catalytic System for Solvent-Free Ethylbenzene Oxidation*. Catalysts, 2020. 10(12): p. 1367.

SOLID CATALYST WITH IONIC LIQUID LAYER (SCILL), A NOVEL CATALYTIC SYSTEM FOR HYDROCARBON OXIDATION

Abstract

Hydrocarbon oxidations to highly valuable compounds are one of the most crucial industrial petrochemical processes. The annual production of hydroperoxides (ethylbenzene hydroperoxides and cumene hydroperoxides) by

utilizing oxidation processes is more than 23 million tons globally without employing a catalyst. In this conference paper, the catalytic systems have been discussed, and suggest heterogeneous catalysts for the oxidation processes. Nonetheless, heterogeneous catalysts have some drawbacks like low selectivity and conversion, therefore ionic liquids in catalysis have been discussed thoroughly. More specifically, the solid catalyst with the ionic liquid layer (SCILL), has been suggested for oxidation processes to increase the activity and selectivity of the heterogeneous catalyst. Furthermore, the SCILL system has the potential to achieve sustainability goals while following the principles of circular economy and green chemistry.

Keywords: Oxidation processes, Heterogenous catalysis, Oxidant, Ionic liquids, Solid catalyst with ionic liquids layer.

SOLID CATALYST WITH IONIC LIQUID LAYER (SCILL), NOWATORSKI SYSTEM KATALITYCZNY DO UTLENIANIA WĘGLOWODORÓW

Streszczenie

Utlenianie węglowodorów do wysokowartościowych związków jest jednym z najważniejszych przemysłowych procesów petrochemicznych. Roczna produkcja wodoronadtlenków (wodoronadtlenków etylobenzenu i wodoronadtlenków kumenu) z wykorzystaniem procesów utleniania wynosi na całym świecie ponad 23 miliony ton bez użycia katalizatora. W tym referacie konferencyjnym omówiono układy katalityczne i zaproponowano heterogeniczne katalizatory procesów utleniania. Niemniej jednak katalizatory heterogeniczne mają pewne wady, takie jak niska selektywność i konwersja, dlatego też ciecze jonowe w katalizie zostały dokładnie omówione. Dokładniej, katalizator stały z warstwą cieczy jonowej (SCILL) został zaproponowany do procesów utleniania w celu zwiększenia aktywności i selektywności katalizatora heterogenicznego. Ponadto system SCILL ma potencjał do osiągnięcia celów zrównoważonego rozwoju przy jednoczesnym przestrzeganiu zasad gospodarki o obiegu zamkniętym i zielonej chemii.

Słowa kluczowe: procesy utleniania, kataliza heterogeniczna, utleniacz, ciecze jonowe, katalizator stały z warstwą cieczy jonowych.

Weronika SMOK¹

ANALIZA TOPOGRAFII POWIERZCHNI ORAZ WŁASNOŚCI OPTYCZNYCH CIENKIEJ NANOKOMPOZYTOWEJ WARSTWY PVP/SNO₂

1. Wstęp

W ostatnich latach osiągnięto ogromny postęp badawczy w opracowywaniu nowatorskich cienkich folii na bazie polimerów do zastosowań optoelektronicznych. Tego rodzaju cienkie folie są niezwykle pożądane do budowy innowacyjnych, wysokowydajnych ogniw fotowoltaicznych, płaskich wyświetlaczy, czujników gazu, biosensorów, tagów RFID, urządzeń przenośnych itp. [1, 2, 11, 3-10]. Dotychczas opracowano wiele metod wytwarzania cienkich warstw na bazie polimerów, m.in. zol-żel, elektropray, dip-coating, electrospinning i spin-coating, elektroprzędzenie [12-20]. Ostatnia z wymienionych metod to szybkie przygotowanie cienkich folii z roztworu polimeru o pożądanych właściwościach dzięki możliwości precyzyjnego kontrolowania parametrów procesu [20, 21]. Poliwinylpirolidon (PVP) ze względu na wiele korzystnych właściwości, takich jak wysoka przezroczystość, duża ruchliwość jonów, dobra stabilność termiczna, wytrzymałość mechaniczna, niska toksyczność i łatwość przetwarzania, jest jednym z najczęściej wykorzystywanych polimerów do procesu spin-coatingu [1, 22, 23]. Ponadto jego zdolność magazynowania ładunku zależy od stężenia domieszki. Stąd, ze względu na łatwość domieszkowania wieloma rodzajami nanocząstek w niniejszej pracy jako polimer bazowy zastosowano poliwinylpirolidon [24].

Dotychczas pojawiło się wiele badań sugerujących, że domieszkowanie polimeru nanocząstkami tlenku metalu może znacząco wpływać na jego właściwości optyczne i elektryczne [5, 6, 21, 24-29]. Domieszkowanie matrycy polimerowej wypełniaczami w postaci nanocząstek tlenku nieorganicznego

¹ weronika.smok@polsl.pl, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska.

może poprawić właściwości optyczne, magnetyczne i elektryczne. Wśród tych wypełniaczy z tlenków metali coraz większą uwagę naukowców przyciąga tlenek cyny, ze względu na swoje unikalne własności elektryczne i optyczne, które mogą być alternatywą, a nawet konkurencją dla znacznie bardziej popularnego TiO_2 czy ZnO . SnO_2 jest półprzewodnikiem typu n z szeroką przerwą energetyczną (3,6-4,0 eV) o wysokiej przewodności i niskiej toksyczności [30, 31]. Ze względu na te właściwości nanostrukturalne SnO_2 często jest wykorzystywane w budowie czujników gazu, ogniw fotowoltaicznych, akumulatorów litowo-jonowych oraz w procesach fotokatalizy.

Stąd, celem niniejszego artykułu było wytworzenie cienkiej nanokompozytowej warstwy metodą spin-coatingu i zbadanie jej topografii powierzchni i własności optycznych.

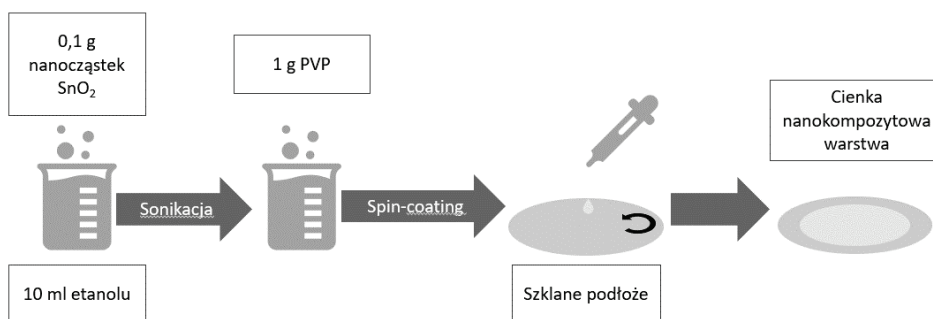
2. Materiały i metodyka badawcza

W celu wytworzenia materiału do badań wykorzystano poliwinylpirolidon (PVP, czystość 99%, $M_w = 130\ 000\ 000\ \text{g/mol}$), nanocząstki SnO_2 (czystość 98%), oraz etanol (EtOH, czystość 99,8%). Wszystkie reagenty i odczynniki zostały dostarczone przez firmę Sigma Aldrich.

W pierwszym etapie pracy przygotowano roztwór do procesu spin-coatingu. Do zlewki z odmierzoną ilością etanolu dodano odważone uprzednio nanocząstki SnO_2 i poddano procesowi sonikacji trwającemu 15 min, w celu rozbicia aglomeratów nanocząstek. Następnie zlewkę umieszczono na 24 h na mieszadle magnetycznym i dodano PVP, tak aby osiągnąć stosunek wagowy nanocząstek do polimeru równy 1:10.

W kolejnym etapie roztwór pobrano za pomocą pipety i za pomocą urządzenia do spin-coatingu naniesiono na szkiełko mikroskopowe z następującymi parametrami:

- objętość roztworu: 0,5 ml,
- prędkość obrotowa: 4000 rpm,
- czas nanoszenia: 60 s.



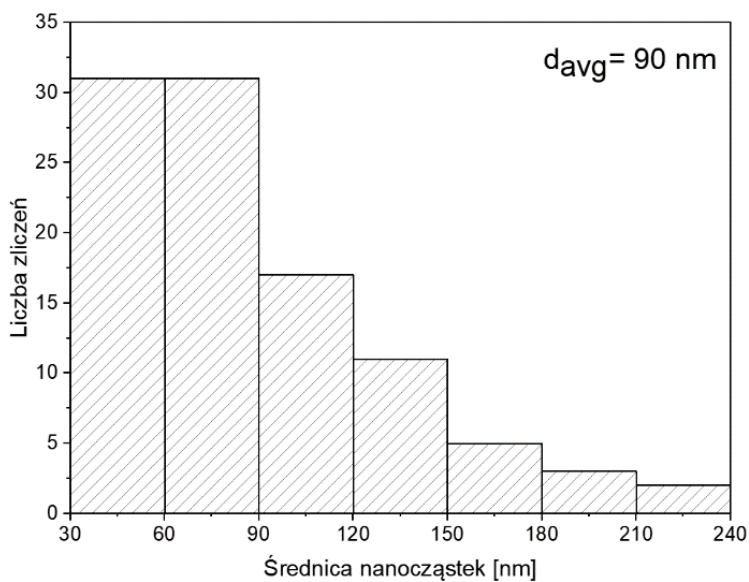
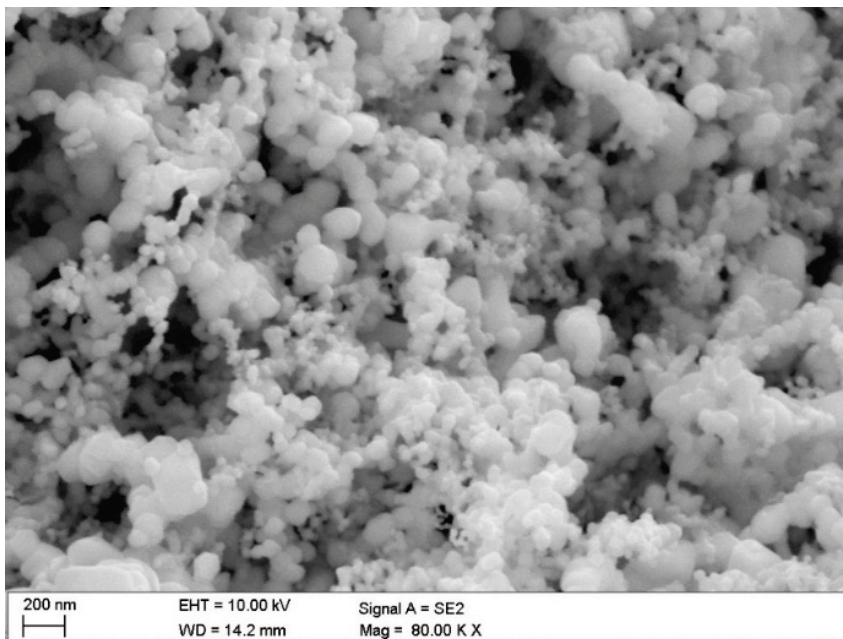
Rys. 1. Schemat przedstawiający proces przygotowania nanokompozytowej warstwy PVP/SnO₂ [opracowanie własne]

Fig. 1. Scheme showing the process of preparing a nanocomposite PVP / SnO₂ layer [own study]

W celu identyfikacji morfologii oraz składu chemicznego wytworzonej nanokompozytowej cienkiej warstwy wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) Zeiss Supra 35 wraz ze spektrometrem rentgenowskim Trident XM4 (EDX). Analizy topografii powierzchni wytworzonej warstwy dokonano za pomocą Mikroskopu Sił Atomowych (AFM) firmy Park System. Bazując na zdjęciach wykonanych za pomocą SEM, dokonano pomiaru średnic nanocząstek wykorzystanych jako napełniaczy oraz aglomeratów nanocząstek. W warstwie przeprowadzono pomiar średnic stu losowo wybranych nanocząstek za pomocą programu DigitalMicrograph. Ponadto, stosując spektrofotometr UV-Vis Evolution 220 Thermo-Scientific, wykonano pomiar absorpcji wytworzonych materiałów w funkcji promieniowania elektromagnetycznego padającego na próbkę.

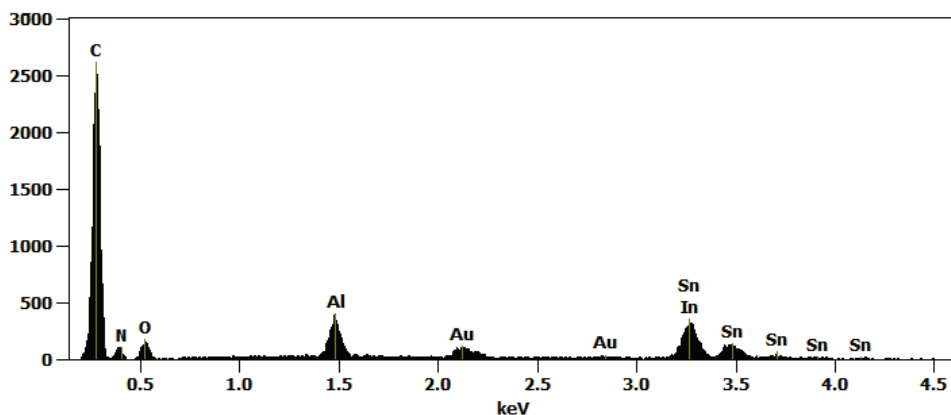
3. Nanocząstki SnO₂

Rysunek 2 przedstawia zdjęcie SEM nanocząstek SnO₂ wykorzystanych jako napełniacz cienkiej warstwy PVP. Stwierdzono, że nanocząstki charakteryzowały się kulistym kształtem i charakterystyczną dla nanomateriałów tendencją do tworzenia się aglomeratów. Na podstawie pomiaru średnicy stu losowo wybranych nanocząstek stwierdzono, że ich średnica mieści się w zakresie od 30 do 240 nm, a średnia średnica wynosiła 90 nm. Widmo EDX zarejestrowane dla nanocząstek SnO₂ potwierdziło, że są one pozbawione zanieczyszczeń.



Rys. 2. Zdjęcie SEM oraz histogram przedstawiający rozkład wartości średnic nanocząstek SnO₂

Fig. 2. SEM photo and a histogram showing the distribution of SnO₂ nanoparticle diameters

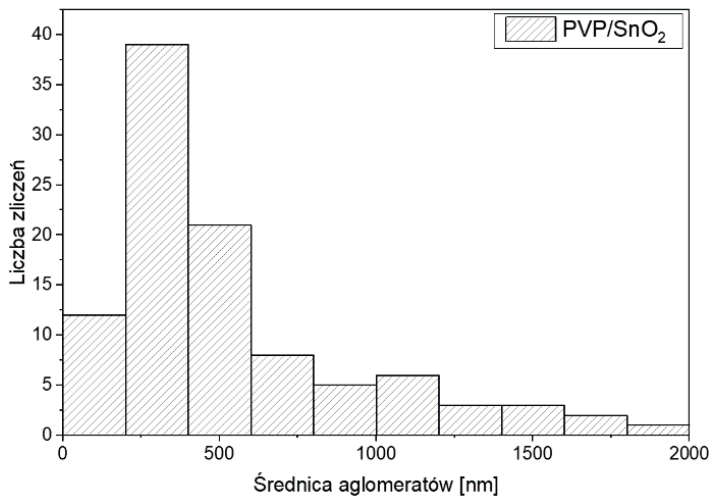
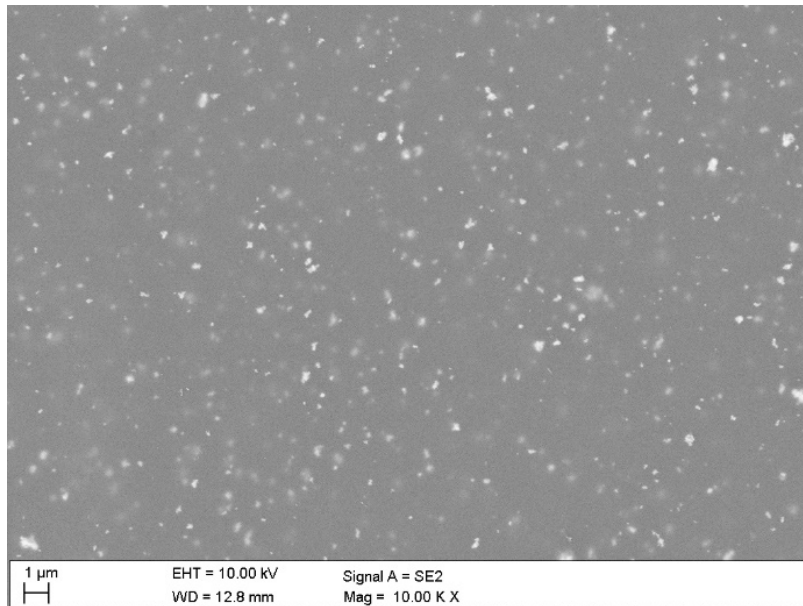


Rys. 3. Widmo EDS nanocząstek SnO₂
Fig. 3. EDS spectrum of SnO₂ nanoparticles

4. Cienkie nanokompozytowe warstwy PVP/SnO₂

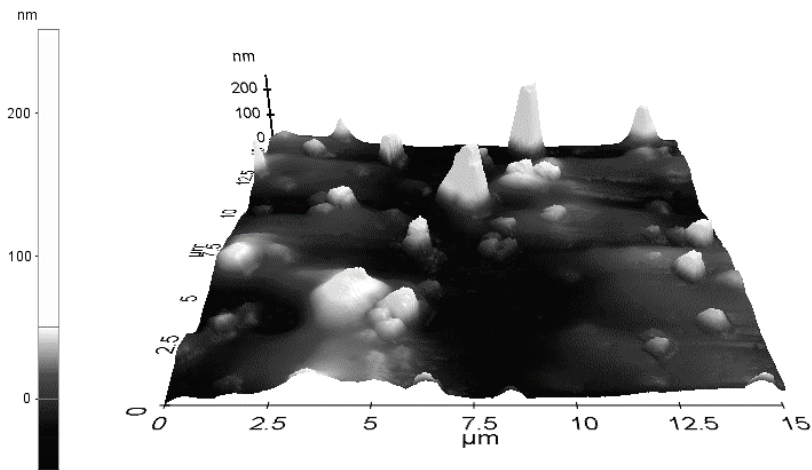
Wytworzone w procesie spin-coatingu cienkie kompozytowe warstwy PVP/SnO₂ cechowały się brakiem wad i pęknięć, jednorodnością i równomiernym zdyspergowaniem nanocząstek wewnątrz matrycy PVP. Stukrotny pomiar średnicy losowo wybranych aglomeratów nanocząstek SnO₂ wykazał, że ich średnia średnica była równa (rys. 4).

Analiza topografii powierzchni nanokompozytowej warstwy wykazała, poprawne, jednorodne rozmieszczenie nanocząstek i ich aglomeratów w strukturze materiału (rys. 5).



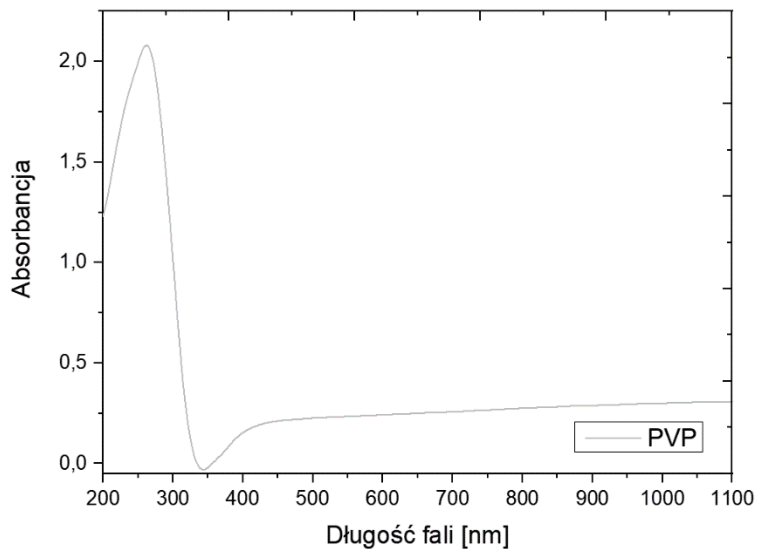
Rys. 4. Zdjęcie SEM i histogram rozkładu średnic losowo wybranych aglomeratów nanocząstek SnO₂ w matrycy PVP

Fig. 4. SEM photo and histogram of diameter distribution of randomly selected agglomerates of SnO₂ nanoparticles in the PVP matrix

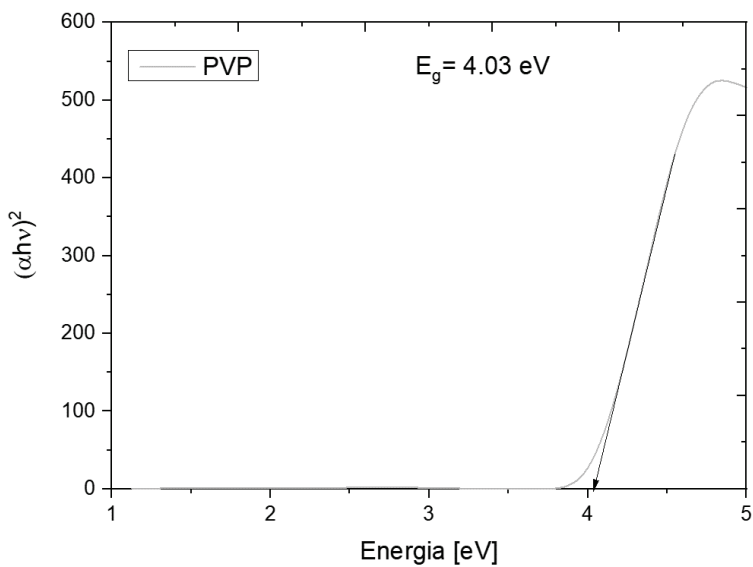


Rys. 5. Zdjęcie AFM topografii powierzchni nanokompozytowej warstwy PVP/SnO₂
Fig. 5. AFM photo of the surface topography of the PVP / SnO₂ nanocomposite layer

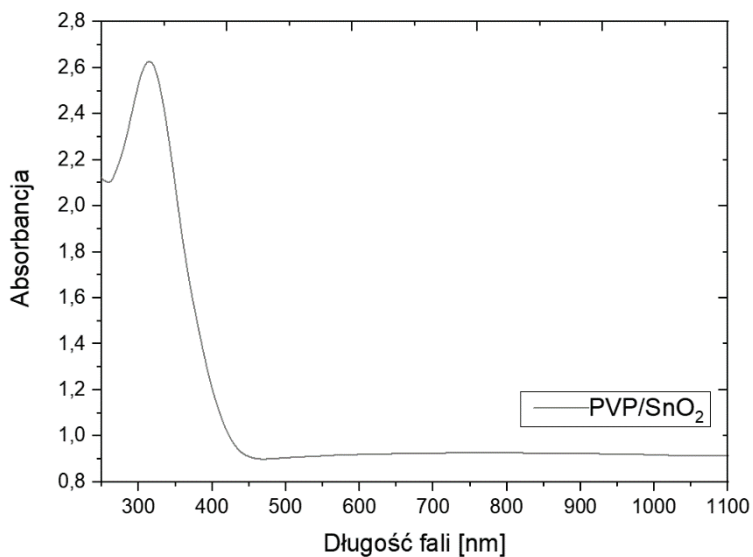
Na podstawie widma UV-Vis wykonanego w zakresie od 190 do 1100 nm przeprowadzono analizę morfologii wytworzonych cienkich warstw PVP i PVP/SnO₂. Analiza wykazała, że cienkie warstwy PVP charakteryzują się ostrą krawędzią absorpcji w zakresie bliskiego ultrafioletu, z kolei dodatek nanocząstek SnO₂ spowodował przesunięcie się krawędzi w kierunku dłuższych fal. Wykorzystując metodę opisaną szczegółowo w literaturze, dokonano pomiaru i porównania optycznej przerwy energetycznej warstwy PVP i PVP/SnO₂. [32, 33]. Znaczne zmniejszenie optycznej przerwy energetycznej uzyskano po domieszkowaniu nanocząstkami SnO₂, co wynika z faktu, iż szerokość przerwy energetycznej nanocząstek wynosi 3,6 eV.



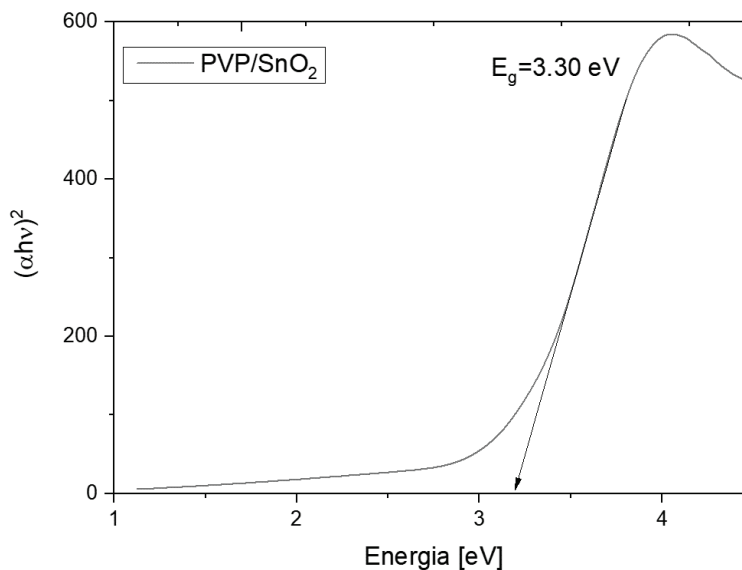
Rys. 6. Widmo UV-Vis nanowłókien PVP
Fig. 6. UV-Vis spectrum of PVP nanofibers



Rys. 7. Szerokość przerwy energetycznej cienkiej warstwy PVP
Fig. 7. The bandwidth of a thin PVP layer



Rys. 8. Widmo UV-Vis nanowłókien PVP/SnO₂
Fig. 8. UV-Vis spectrum of PVP / SnO₂ nanofibers



Rys. 9. Szerokość przerwy energetycznej cienkiej warstwy PVP/SnO₂
Fig. 9. The bandwidth of a thin PVP / SnO₂ layer

5. Podsumowanie

W ramach niniejszej pracy wytworzono cienkie nanokompozytowe warstwy PVP/SnO₂ stosując nowoczesną technologię spin-coating oraz przeprowadzono analizę morfologii, topografii i własności optycznych uzyskanych materiałów. Otrzymane cienkie warstwy PVP/SnO₂ charakteryzowały się brakiem wad i obecnością aglomeratów nanocząstek wewnątrz matrycy PVP. Analiza topografii warstwy wykazała, że jej powierzchnia nie jest gładka ze względu na wystające ponad powierzchnię nanocząstki. Ponadto zaobserwowano, że dodatek nanocząstek SnO₂ korzystnie wpływa na własności optyczne, przesuwając krawędź absorpcji w kierunku światła widzialnego i zmniejszając szerokość przerwy energetycznej cienkiej warstwy z 4,03 eV do 3,30 eV. Wspomniane własności optyczne predysponują wytworzone materiały do zastosowania w budowie cienkowarstwowych ekranów i nowoczesnej elektroniki.

Bibliografia

1. Sreekanth K., Siddaiah T., Gopal N.O., Jyothi N.K., Kumar K.V., Ramu C.: Thermal, Structural, Optical and Electrical Conductivity studies of pure and Mn²⁺ doped PVP films. *South African J. Chem. Eng.* 2021, 36, 8-16.
2. Elashmawi I.S., Elsayed N.H.: The role of gold nanoparticles in the structural and electrical properties of Cs/PVP blend. *Polym. Bull.* 2020, 77, 949-962.
3. de Urquijo-Ventura M.S., Rao M.G.S., Meraz-Davila S., Ochoa J.A.T., Quevedo-Lopez M.A., Ramirez-Bon R.: PVP-SiO₂ and PVP-TiO₂ hybrid films for dielectric gate applications in CdS-based thin film transistors. *Polymer (Guildf)*. 2020, 191, 122261.
4. Najafi-Ashtiani H.: Performance evaluation of free-silicon organic-inorganic hybrid (SiO₂-TiO₂-PVP) thin films as a gate dielectric. *Appl. Surf. Sci.* 2018, 455, 373-378.
5. Du T., Song H., Ilegbusi O.J.: Sol-gel derived ZnO/PVP nanocomposite thin film for superoxide radical sensor. *Mater. Sci. Eng. C* 2007, 27, 414-420.
6. Nakajima H., Kawano K.: Preparation and evaluation of the rare earth doped nanoparticle SiO₂-PVP hybrid thin film by sol-gel method. In *Proceedings of the Journal of Alloys and Compounds*; Elsevier, Vol. 408-41, 22006, pp. 701-705.
7. Zheng M., Gu M., Jin Y., Jin G.: Optical properties of silver-dispersed PVP thin film. *Mater. Res. Bull.*, 36, 2001, 853-859.

8. Won J.H., Kim M.K., Jeong H.M.: Porous polymer thin film encapsulated sulfur nanoparticles on graphene via partial evaporation for high-performance lithium – sulfur batteries. *Appl. Surf. Sci.*, 547, 2021, 149199.
9. de Almeida E., Melquiades F.L., Marques J.P.R., Marguí E., de Carvalho H.W.P.: Determination of the polymeric thin film thickness by energy dispersive X-ray fluorescence and multivariate analysis. *Spectrochim. Acta – Part B At. Spectrosc.*, 167, 2020, 105818.
10. Borges B.G.A.L., Gioti M., Correa R.S., Andreopoulou A.K., Veiga A.G., Laskarakis A., Kallitsis J.K., Logothetidis S., Rocco M.L.M.: Surface, interface and electronic studies on anthracene derived polymeric thin films for OLED applications. *Opt. Mater. (Amst.)*, 117, 2021, 111145.
11. Giuntoli A., Hansoge N.K., Keten S.: Star topology increases ballistic resistance in thin polymer films. *Extrem. Mech. Lett.*, 41, 2020, 101038.
12. Garibay-Martínez F., Rao M.G.S., Cortázar-Martínez O., Hurtado-Macías A., Quevedo-López M.A., Ramírez-Bon R.: Optical, mechanical and dielectric properties of sol-gel PMMA-GPTMS-ZrO₂ hybrid thin films with variable GPTMS content. *J. Non. Cryst. Solids*, 563, 2021, 120803.
13. Tański T., Matysiak W., Krzemiński Ł., Jarka P., Gołombek K.: Optical properties of thin fibrous PVP/SiO₂ composite mats prepared via the sol-gel and electrospinning methods. *Appl. Surf. Sci.*, 424, 2017, 184-189.
14. Fahimirad S., Abtahi H., Satei P., Ghaznavi-Rad E., Moslehi M., Ganji A.: Wound healing performance of PCL/chitosan based electrospun nanofiber electrospayed with curcumin loaded chitosan nanoparticles. *Carbohydr. Polym.*, 259, 2021, 117640.
15. Geng X., Wang J., Ding Y., Zhang W., Wang Y., Liu F.: Poly(vinyl alcohol)/polydopamine hybrid nanofiltration membrane fabricated through aqueous electrospaying with excellent antifouling and chlorine resistance. *J. Memb. Sci.* 632, 2021, 119385.
16. Sinturel C., Vayer M., Mahut F., Bonnier F., Chourpa I., Munnier E.: Influence of PLGA nanoparticles on the deposition of model water-soluble biocompatible polymers by dip coating. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 608, 2021, 125591.
17. Hamm J.B.S., Ambrosi A., Pollo L.D., Marcilio N.R., Tessaro I.C: Thin polymer layer-covered porous alumina tubular membranes prepared via a dip-coating/phase-inversion process. *Mater. Chem. Phys.*, 265, 2021, 124511.
18. Shojaeiarani J., Bajwa D.S., Stark N.M., Bergholz T.M., Kraft A.L.: Spin coating method improved the performance characteristics of films obtained from poly(lactic acid) and cellulose nanocrystals. *Sustain. Mater. Technol.*, 26, 2020, e00212.
19. Gao J., Bi Y., Xue X., Yu H., Zheng Y., Li Y.: Improved corrosion behavior of high-purity Mg surface modified by laser scanning and polycaprolactone spin coating. *Mater. Lett.*, 297, 2021, 129886.

20. Matysiak W., Tanski T., Smok W.: Electrospinning as a versatile method of composite thin films fabrication for selected applications. *Solid State Phenom.* 2019, 293, 35-49.
21. Jarka P., Tański T., Matysiak W., Krzemiński Ł., Hajduk B., Bilewicz M.: Manufacturing and investigation of surface morphology and optical properties of composite thin films reinforced by TiO₂, Bi₂O₃ and SiO₂ nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 424, 206-212.
22. Ravi M., Pavani Y., Kiran Kumar K., Bhavani S., Sharma A.K., Narasimha Rao V.V.R.: Studies on electrical and dielectric properties of PVP:KBrO₄ complexed polymer electrolyte films. *Mater. Chem. Phys.*, 130, 2011, 442-448.
23. Selvam S., Sundrarajan M.: Functionalization of cotton fabric with PVP/ZnO nanoparticles for improved reactive dyeability and antibacterial activity. *Carbohydr. Polym.*, 87, 2012, 1419-1424.
24. Matysiak W., Tański T., Jarka P., Nowak M., Kępińska M., Szperlich P.: Comparison of optical properties of PAN/TiO₂, PAN/Bi₂O₃, and PAN/SbSI nanofibers. *Opt. Mater. (Amst.)*, 83, 2018, 145-151.
25. Dhatarwal P., Sengwa R.J.: Poly(vinyl pyrrolidone) matrix and SiO₂, Al₂O₃, SnO₂, ZnO, and TiO₂ nanofillers comprise biodegradable nanocomposites of controllable optical properties for optoelectronic applications. *Optik (Stuttg)*, 241, 2021, 167215.
26. Shah A.P., Jain S., Mokale V.J., Shimpi N.G.: High performance visible light photocatalysis of electrospun PAN/ZnO hybrid nanofibers. *J. Ind. Eng. Chem.* 77, 2019, 154-163.
27. Li N., Wang W., Zhu L., Cui W., Chen X., Zhang B., Zhang Z.: A novel electro-cleanable PAN-ZnO nanofiber membrane with superior water flux and electrocatalytic properties for organic pollutant degradation. *Chem. Eng. J.*, 2020, 127857.
28. Melgoza-Ramírez M.L., Ramírez-Bon R.: Microstructural comparison between PMMA-SiO₂ and PMMA-TiO₂ hybrid systems using Eu³⁺ as ion-probe luminescence. *J. Non. Cryst. Solids*, 544, 2020, 120167.
29. AlAbdulaal T.H., Yahia I.S.: Optical linearity and nonlinearity, structural morphology of TiO₂-doped PMMA/FTO polymeric nanocomposite films: Laser power attenuation. *Optik (Stuttg)*, 227, 2021, 166036.
30. Najjar M., Hosseini H.A., Masoudi A., Sabouri Z., Mostafapour A., Khatami M., Darroudi M.: Green chemical approach for the synthesis of SnO₂ nanoparticles and its application in photocatalytic degradation of Eriochrome Black T dye. *Optik (Stuttg)*, 242, 2021, 167152.
31. Mamakhel A., Søndergaard M., Borup K.: Brummerstedt Iversen, B. Continuous flow hydrothermal synthesis of rutile SnO₂ nanoparticles: Exploration of pH and temperature effects. *J. Supercrit. Fluids*, 166, 2020, 105029.

32. Zheng Q., Lee J.H., Kim S.J., Lee H.S., Lee W.: Excellent isoprene-sensing performance of In₂O₃ nanoparticles for breath analyzer applications. *Sensors Actuators, B Chem.*, 327, 2021, 128892.
33. Luque P.A., Garrafa-Gálvez H.E., Nava O., Olivas A., Martínez-Rosas M.E., Vilchis-Nestor A.R., Villegas-Fuentes A., Chinchillas-Chinchillas M.J.: Efficient sunlight and UV photocatalytic degradation of Methyl Orange, Methylene Blue and Rhodamine B, using Citrus×paradisi synthesized SnO₂ semiconductor nanoparticles. *Ceram. Int.*, 2021.

ANALIZA TOPOGRAFII POWIERZCHNI ORAZ WŁASNOŚCI OPTYCZNYCH CIENKIEJ NANOKOMPOZYTOWEJ WARSTWY PVP/SNO₂

Streszczenie

Celem pracy było wykorzystanie nowoczesnej techniki spin-coatingu do wytworzenia cienkich nanokompozytowych warstw PVP/SnO₂ oraz dokonanie analizy ich morfologii, topografii powierzchni oraz własności optycznych. Otrzymane warstwy poddano analizie morfologii i topografii powierzchni za pomocą odpowiednio skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz mikroskopu sił atomowych (AFM). Analizy własności optycznych dokonano na podstawie widm UV-Vis.

Słowa kluczowe: spin-coating, cienkie warstwy, nanokompozyty, tlenek cyny.

ANALYSIS OF THE SURFACE TOPOGRAPHY AND OPTICAL PROPERTIES OF THIN NANOCOMPOSITE PVP/SNO₂ FILM

Abstract

The aim of the work was to use the modern spin-coating technique to produce thin nanocomposite PVP/SnO₂ layers and to analyze their morphology, surface topography and optical properties. The obtained layers were analyzed for the morphology and surface topography using the scanning electron microscope (SEM) and the atomic force microscope (AFM), respectively. Optical properties were analyzed on the basis of UV-Vis spectra.

Keywords: electrospinning, nanofibers, nanoparticles, indium oxide.

Wojciech SZCZEPANKIEWICZ¹

KONSTRUKCJA MAKROCYKLU FERROCENOWEGO Z WYKORZYSTANIEM GRAFIKI MOLEKULARNEJ I DRUKU 3D

1. Wstęp

Wizualizacja atomów i cząsteczek chemicznych jest jedną z fundamentalnych form komunikacji chemików między sobą oraz sposobem przekazywania wiedzy chemicznej na każdym poziomie edukacji. Osiągnięcie pozytywnych rezultatów w tego typu komunikacji wymaga stosowania rozmaitych form graficznych, zaczynając od prostych rysunków kreskowych aż do zaawansowanych obrazów trójwymiarowych, tworzonych za pomocą specjalistycznych programów komputerowych. Inną, bardziej namacalną formą wizualizacji są rzeczywiste modele trójwymiarowe tworzone z wykorzystaniem tworzyw syntetycznych lub bardziej tradycyjnych materiałów, takich jak drewno, metale lub ich kombinacje. Techniki konstrukcji takich modeli opierają się na klasycznych metodach przetwórstwa tworzyw syntetycznych (wtrysk czy też wytłaczanie), obróbce metali (skrawanie, odlewanie, kucie) lub drewna (cięcie, rzeźbienie, polerowanie). Jedną z nowoczesnych form wykonywania modeli chemicznych (i nie tylko chemicznych) jest użycie drukarek trójwymiarowych (3D) wykorzystujących podczas druku zarówno komercyjne filamenty wykonane z rozmaitych termoplastycznych tworzyw syntetycznych, jak i specjalne ciecze krzepnące.

Inspiracją do wykonania niniejszej pracy był trójwymiarowy model popularnej zabawki zwanej sferą Hobermana [1]. Cechą charakterystyczną sfery jest zmiana wymiarów pod wpływem przyłożenia sił zewnętrznych. Konstrukcja składa się ze zbioru przęseł oraz zawiasów. Ze względu na znaczne

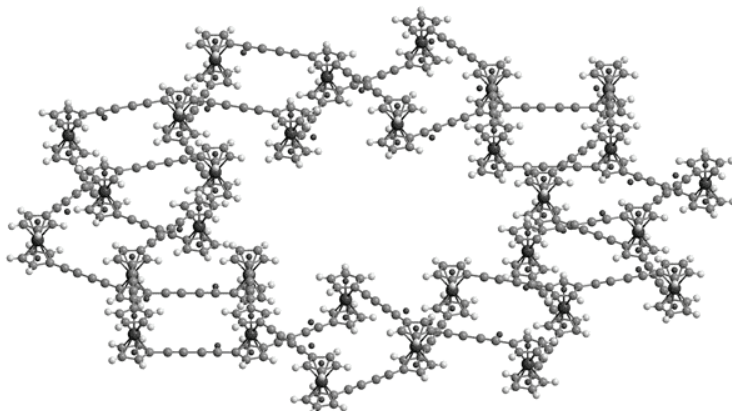
¹ Wojciech.Szczepankiewicz@polsl.pl, Katedra Chemii Organicznej Bioorganicznej i Biotechnologii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rch/>.

skomplikowanie tej sfery do dalszych rozważań zastosowano jej element płaski, zwany kołem lub mechanizmem Hobermana [2, 3]. Mechanizm ten pozbawiony jest trój- oraz czterodzielnych zawiasów. Pozostają jedynie zawiasy płaskie i takie przęsła. Na początku zadano sobie pytanie, czy możliwe jest przeniesienie modelu mechanicznego koła Hobermana na jego molekularny odpowiednik, co może być molekularnym odpowiednikiem przęsła oraz zawiasu w takim kole. Praca nad tym zagadnieniem została podzielona na dwie zasadnicze części, które zostaną szczegółowo opisane w kolejnych punktach.

2. Konstrukcja makrocyklu ferrocenowego *in silico*

Tworzenie obrazu komputerowego

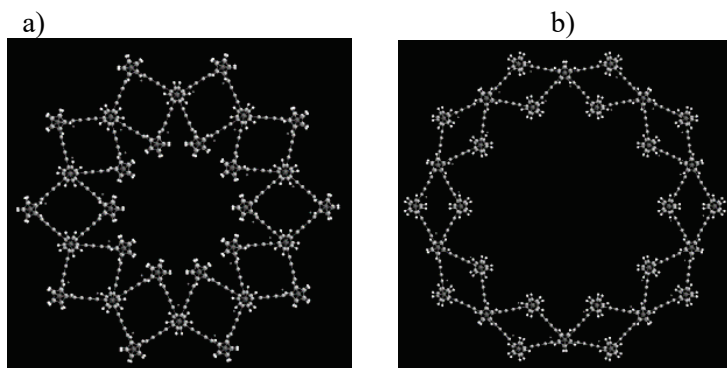
Przedstawiony niżej na rysunku 1 obraz cząsteczki chemicznej został utworzony za pomocą licencjonowanej wersji programu ChemBio 3D Ultra [4], z wykorzystaniem narzędzia zwanego zbiorem współrzędnych wewnętrznych (internal coordinates). W środowisku chemików zbiór ten często nazywa się macierzą Z [5, 6]. Ideą współrzędnych wewnętrznych jest użycie jedynie trzech parametrów do umiejscowienia w przestrzeni trójwymiarowej poszczególnych atomów. Wiele programów do wizualizacji cząsteczek chemicznych potrafi odczytać te informacje i w efekcie dać obraz złożonej cząsteczki chemicznej na ekranie monitora komputerowego, komórki lub tabletu. Wspomniane powyżej parametry to tylko trzy wielkości liczbowe, tj. odległość międzyatomowa, kąt walencyjny pomiędzy trzema atomami oraz kąt dwuścienny (torsyjny) pomiędzy czterema atomami. W celu utworzenia obrazu komputerowego konieczne jest powiązanie zbioru współrzędnych wewnętrznych z jego kartezjańskim odpowiednikiem. Dokonuje się tego przez ściśle przyporządkowanie położenia trzech pierwszych atomów układu współrzędnych wewnętrznych do układu prostokątnego. I tak, pierwszy atom z definicji umieszcza się w początku układu kartezjańskiego, drugi znajduje się na dodatniej części osi x, w odległości wynikającej z właściwości chemicznych (długości wiązania chemicznego pomiędzy atomami pierwszym a drugim), trzeci atom znajduje się albo na osi x, albo na płaszczyźnie xy (w zależności od geometrii rozpatrywanej cząsteczki zdefiniowanej przez kąt walencyjny pomiędzy trzema atomami). Czwarty i każdy następny atom znajduje się w położeniu wyznaczonym przez trzy poprzednie atomy i dodatkowo przez wartości odpowiednich kątów dwuściennych. Zbiór użyty do wytworzenia poniższego obrazu jest dostępny w Internecie [7].



Rys. 1. Model komputerowy makrocyklu ferrocenowego uzyskany ze zbioru współrzędnych wewnętrznych (dodatkowe kropki bez wiązań chemicznych to tzw. atomy pomocnicze, które stosuje się w celu ułatwienia konstrukcji macierzy Z) [opracowanie własne, 7]

Fig. 1. Computer model of the ferrocene macrocycle obtained from the set of internal coordinates (additional dots without chemical bonds are the so-called auxiliary atoms, which are used to facilitate the construction of the Z matrix [own study based on [7]

Cechą charakterystyczną zbioru współrzędnych wewnętrznych (macierzy Z) jest prosta możliwość zmiany geometrii cząsteczki, np. przez modyfikację odległości między atomami, kątów walencyjnych lub kątów dwuściennych w zbiorze danych. W przedstawionym powyżej modelu synchroniczna zmiana wartości zbioru dwóch kątów dwuściennych powiązanych ze sobą zależnością funkcyjną umożliwiła również zmianę wymiarów modelu. Efekt ten został osiągnięty przez stworzenie relacji zależności pomiędzy zbiorami kątów dwuściennych w programie MS Excel (rysunek 2ab). Wynik takich modyfikacji został zapisany w pliku tekstowym i odtworzony w jednym z programów do edycji grafiki molekularnej (tutaj ChemBio 3D Ultra). Dzięki temu można zobaczyć obrazy makrocyklu o różnych wielkościach, nawet z symulacją widoku trójwymiarowego przez zastosowanie techniki widzenia równoległego lub specjalnych okularów wyposażonych w filtry kolorów.



Rys. 2ab. Makrocykle ferrocenowe o różnej wielkości uzyskane przez modyfikację wartości kątów dwuściennych tego samego modelu podstawowego: a) o mniejszej średnicy, b) o większej średnicy, [opracowanie własne]

Fig. 2ab. Ferrocene macrocycles of various sizes obtained by modifying the dihedral angles of the same basic model: a) with a smaller diameter, b) with a larger diameter, [own study]

Współrzędne wewnętrzne stwarzają jednak pewien problem, który nie występuje w wypadku ich kartezjańskich odpowiedników. Otóż, podczas ruchów atomów względem siebie może się zdarzyć sytuacja, w której zanika jedna ze ścian, definiująca pewien kąt dwuścienny. Tego typu konfiguracja atomów powoduje, że ten kąt ten staje się nieokreślony i program komputerowy odczytujący macierz Z zwraca błąd zamiast obrazu cząsteczki. Można jednak zapobiec tego typu zdarzeniom przez wprowadzenie tzw. atomu pozornego lub pomocniczego (dummy atom) [8]. Atom ten ma swój własny symbol literowy, którego postać zależy od programu graficznego (najczęściej jest to litera X). Położenie atomu X definiuje się arbitralnie względem trzech poprzednich, ale w taki sposób, aby zmiany położenia następujących atomów, których położenie definiuje się względem atomu pozornego, nie prowadziły do zaniku ścian i nieokreśloności związanych z nimi kątów dwuściennych. W niniejszej pracy atomy pozorne zostały użyte do definicji położenia atomów węgla (odpowiednich kątów dwuściennych) w łańcuchach butadienowych oraz pierścieniach węglowych ferrocenu. Na rys. 1 oraz 2 są one widoczne w postaci „kulek”, których średnica jest znacznie mniejsza od atomów węgla wodoru i jonów żelaza. Dodatkowo, atomy pozorne nie są połączone z innymi atomami za pomocą wiązań chemicznych.

Papierowa wersja niniejszej pracy nie pozwala na pokazanie animacji zmian wielkości omawianego makrocycłu ferrocenowego, jednakże palindromowa i zapętłona animacja ekspansji oraz kontrakcji makrocycłu (w postaci animowanego pliku gif) została zamieszczona na stronie serwisu Giphy [9]. Należy dodać, że serwis Giphy umożliwia pobranie animowanego pliku na

własny komputer¹. Zazwyczaj programy stosowane do wyświetlania grafiki (w tym zdjęć fotograficznych) dają możliwość odtwarzania zawartości animowanych plików gif.

Ekspansja pierścienia istotnie zmienia jego rozmiary. W postaci najbardziej „ściśniętej” diagonalna odległość między atomami wodoru wewnątrz pierścienia wynosi 14,44 Å, natomiast między zewnętrznymi odległość ta jest równa 52,25 Å. Ekspansja pierścienia do maksymalnych rozmiarów powoduje, że odległości te zwiększają się odpowiednio 44,23 oraz 63,39 Å. Należy nadmienić, że o ile podczas ekspansji średnica zewnętrzna powiększa się o 11,04 Å, średnica wewnętrzna powiększa się aż o 29,79 Å.

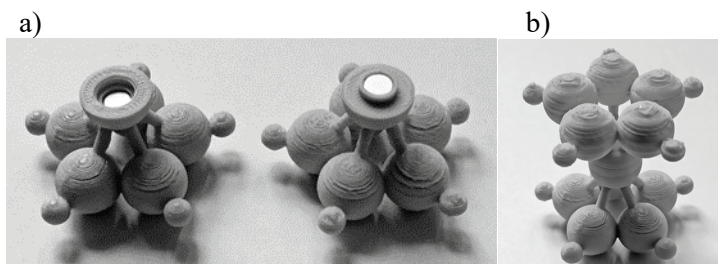
Tworzenie wydruku 3D

Przeniesienie modelu trójwymiarowego z pamięci komputera do rzeczywistości fizycznej zostało w ostatnich latach znacznie ułatwione w wyniku rozpowszechnienia się drukarek 3D przyrostowych lub żywicznych. Dla porównania dawniej konstrukcja modeli chemicznych była ograniczona do komercyjnych zestawów składających się z różnokolorowych kulek wyobrażających atomy oraz elastycznych łączników o zadanych wymiarach. Oczywiście tego typu zestawy są dostępne w sprzedaży również dzisiaj i mogą dobrze służyć edukacji chemicznej [10].

O ile zaletą modeli komercyjnych jest możliwość wielokrotnego składania i rozkładania struktur molekularnych oraz przypisanie różnym atomom różnych kolorów, to niewątpliwą wadą brak możliwości dobrania specyficznej długości wiązań, wyboru ich formy oraz sposobu przedstawienia atomów. Szczególnie chodzi tu o zmianę ich wyglądu od tradycyjnych kulek (wyrażonych za pomocą promieni walencyjnych) do sfer wyznaczonych charakterystycznymi promieniami van der Waalsa [11]. Zastosowanie druku 3D umożliwia tego typu zmiany geometrii i wyglądu atomów. Droższe systemy drukowania umożliwiają również stosowanie różnych kolorów.

Dodatkowo projektowanie molekuł zorientowane na druk 3D pozwala na wprowadzenie do modelu dodatkowych stopni swobody związanych ze zmianami geometrii cząsteczek. W omawianym powyżej przykładzie makrocyclo ferrocenowego chodziło o możliwość takiego zaprojektowania układu, aby stał się możliwy obrót pierścieni węglowych w płaszczyznach równoległych względem centralnego jonu żelaza. Efekt ten został osiągnięty przez wydrukowanie fragmentów modelu ferrocenu z „przepełowionym” jonom żelaza. W uzyskanych połówkach zostały przymocowane małe magnesy neodymowe zwrócone do siebie przeciwnymi biegunami. Tego typu zabieg umożliwił względnie trwałe połączenie konstrukcji w całość i mechaniczny obrót płaszczyzn pierścieni względem siebie (rysunek 3ab).

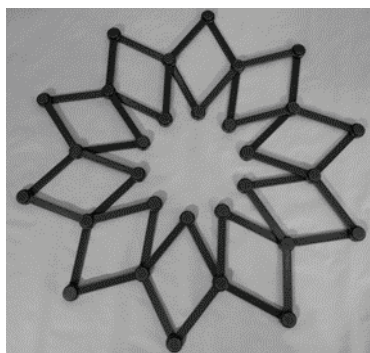
¹ Inne animacje wykonane przez autora niniejszego tekstu są dostępne na stronie: <https://giphy.com/channel/wojciechszczepankiewicz>.



Rys. 3ab. Model 3D cząsteczki ferrocenu rozłożony na połowki: a) i złożony w całość dzięki przyciąganiu przeciwnych biegunów magnesów neodymowych, b) Widoczne niedoskonałości druku wynikają z wczesnych etapów zaznajamiania się z właściwościami drukarki 3D, [opracowanie własne]

Fig. 3ab. 3D model of the ferrocene molecule broken into halves: a) and put together due to the attraction of opposite poles of neodymium magnets, b) Visible printing imperfections result from the early stages of familiarizing yourself with the properties of a 3D printer, [own study]

Ruchomy model makrocyklu ferrocenowego został poprzedzony projektem i wydrukiem jego mechanicznego pierwowzoru (koła Hobermana) przedstawionego na rysunku 4. Koło to generalnie zachowuje długości wiązań i kąty swojego molekularnego odpowiednika. W celu uzyskania możliwości ekspansji i kontrakcji koła przęsła zostały połączone na ruchomych zawiasach, które zostały zablokowane grzybkami wklejonymi w specjalnie do tego celu przygotowanych otworach.

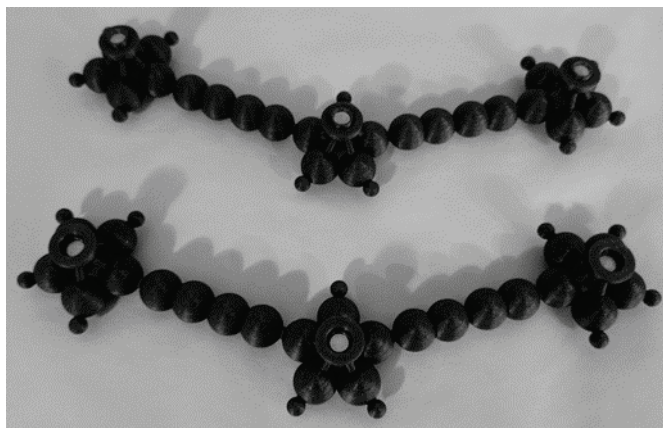


Rys. 4. Mechaniczny model koła Hobermana utworzony za pomocą drukarki 3D, [opracowanie własne]

Fig. 4. Mechanical model of Hoberman's wheel created with a 3D printer, [own study]

Korzystając z wcześniej opracowanych elementów molekularnych oraz wyżej przedstawionego modelu mechanicznego skonstruowano molekularny odpowiednik koła Hobermana. Budowa modelu opierała się na dwudziestu elementach składających się z trzech połówek cząsteczki ferrocenu połączonych za pomocą dwóch prostoliniowych łańcuchów węglowych buta-1,3-dyenu,

w którym na przemian występują pojedyncze i potrójne wiązania węgiel-węgiel. (rysunek 5.). Łańcuchy te odpowiadają przeszłom w mechanicznym pierwowzorze koła Hobermana. Z chemicznego punktu widzenia jest to najprostszy i jedyny model, który zapewnia prostoliniowość konstrukcji molekularnej. Możliwy do pomyślenia odpowiednik prostoliniowy składający się z układu czterech atomów węgla połączonych sprzężonym układem wiązań podwójnych (buta-1,2,3-trien) nie jest odpowiedni z tego względu, że wprawdzie układ czterech atomów węgla jest prostoliniowy, ale początkowe i końcowe wiązanie już takie nie i jest usytuowane pod kątem około 120° od prostoliniowego łańcucha czterowęglowego. Ten efekt sprawia, że nie jest możliwe proste połączenie atomów węgla w pierścieniach ferrocenu z węglowymi przeszłami buta-1,2,3-trienowymi.

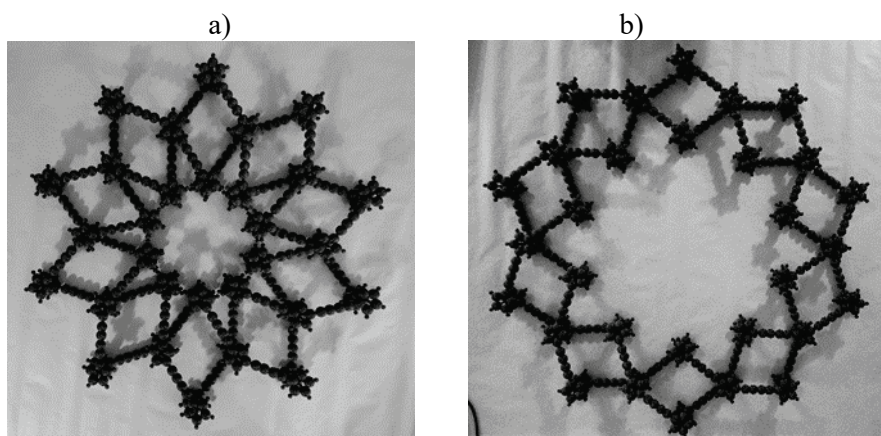


Rys. 5. Podstawowe elementy konstrukcyjne makrocyklu ferrocenowego z wbudowanymi magnesami neodymowymi [opracowanie własne]

Fig. 5. Basic structural elements of the ferrocene macrocycle with embedded neodymium magnet [own study]

Wzorem do konstrukcji powyższego modelu były parametry molekularne cząsteczki 1,4-diferrocenylobuta-1,3-diny, otrzymanej z wykorzystaniem technik syntezy organicznej a następnie poddanej analizie monokryształu uzyskanego związku za pomocą rentgenografii strukturalnej w celu otrzymania jego trójwymiarowej struktury, to znaczy odległości międzyatomowych, kątów walencyjnych i kątów dwuściennych w kontekście zbioru współrzędnych wewnętrznych bądź położenia atomów w przestrzeni trójwymiarowej w kontekście zbioru współrzędnych kartezjańskich [12].

Złożenie dwudziestu pokazanych powyżej elementów umożliwiło zbudowanie trójwymiarowego modelu omawianego makrocyklu w powiększeniu około stu milionów razy. Przyłożenie diagonalnej siły rozciągającej lub ściskającej do elementów modelu pozwala na zmianę wymiarów modelu (rysunek 6.). Podobnie rzecz się ma w jego mechanicznym pierwowzorze



Rys. 6ab. Model makrocyklu ferrocenowego wydrukowany za pomocą techniki druku 3D przy dwóch wartościach kąta dwuściennego: a) o mniejszej średnicy, b) o większej średnicy [opracowanie własne]

Fig. 6ab. Model of the ferrocene macrocycle printed by 3D printing technique at two diagonal angle values: a) with a smaller diameter, b) with a larger diameter [own study]

Ze względu na niewielką siłę przyciągającą zastosowanych magnesów zmiany rozmiaru modelu można dokonywać jedynie na powierzchni poziomej pozbawionej nierówności. Pod tym względem konstrukcja jest delikatna. W przyszłości planuje się zastosowanie w pełni mechanicznych zawiasów umożliwiających pokaz właściwości modelu również w pozycjach innych niż pozioma.

Technologia tworzenia modelu 3D

Wszystkie trójwymiarowe elementy prezentowanego powyżej modelu makrocyklu ferrocenowego zostały zaprojektowane z użyciem prostego programu CAD o nazwie „3D Builder”. Program ten jest dostępny bezpłatnie z zasobów sklepu z oprogramowaniem firmy Microsoft i pracuje pod kontrolą systemów operacyjnych Windows 10 i 11. Cechą charakterystyczną użytego programu jest operowanie współrzędnymi kartezjańskimi geometrycznych środków konstruowanych brył geometrycznych. Należy pamiętać, że wprowadzając bryłę (np. kulę albo walec) o zadanych wymiarach program umieszcza wybrany kształt w kartezjańskim układzie współrzędnych w taki sposób, że pokazywane w programie współrzędne odpowiadają położeniu geometrycznemu środka kuli lub punkt wnętrza walca (lub innej wybranej bryły), punkt ten znajduje się na osi wzdłużnej walca w połowie jego długości. Po połączeniu brył w większe konstrukcje położenie środka jest zdefiniowane przez obliczony geometryczny środek takiego układu i może się znajdować na zewnątrz poza ścianami. Taki wybór określania położenia może być pewnym

utrudnieniem przy budowie bardziej zaawansowanych konstrukcji, do których niewątpliwie należą elementy omawianego makrocyklu. Problemy te udało się w dużej części zniwelować przez zastosowanie kombinacji przesunięć i obrotów wokół utworzonego wcześniej punktu centralnego.

Zbudowany model molekularny powinien być zapisany na dysku w postaci pliku, który umożliwia ponowienie pracy konstrukcyjnej po przerwie w użytkowaniu komputera. Program „3D Builder” pozwala na zapisanie pliku w wielu formatach, w tym we własnym 3mf lub w bardziej popularnym formacie stl (pozostałe, dostępne formaty zapisu to: obj, ply, glb oraz gltf). Zapis w formacie stl wprowadza scala konstrukcję i uniemożliwia podział modelu na składowe przy powtórnej edycji, ale często jest precyzyjniej odczytywany przez programy do bezpośredniej obsługi drukarek 3D.

Ostatnim etapem przed fizycznym wydrukiem modelu na pomocą drukarki trójwymiarowej jest przekształcenie pliku, zapisanego w jednym z wyżej wspomnianych formatów, na plik zawierający komendy niezbędne do bezpośredniego sterowania procesem wydruku. Zazwyczaj są to pliki o rozszerzeniu gcode. Tego typu pliki są zwykłymi plikami tekstowymi i zawierają komendy inicjalizujące działanie używanej drukarki, komendy sterujące przesuwem dyszy według osi x , y oraz z , a także zawiera komendy sterujące zachowaniem drukarki po zakończeniu pracy. Programy komputerowe obsługujące ten etap nazywa się żargonowo „slicerami”. Pliki gcode do modeli przedstawionych powyżej zostały utworzone za pomocą slicera „Ultimaker Cura” [13]. Ten darmowy program umożliwia wizualizację modelu na platformie wybranej drukarki i modelowanie przesuwu dyszy drukarki warstwa po warstwie. Program za pomocą kolorów rozróżnia funkcje, jakie pełni tworzywo syntetyczne w drukowanym obiekcie (elementy adhezyjne, ściany, wsporniki, wypełnienie, itp.). Obok podstawowej funkcji tworzenia pliku gcode, program pozwala na sterowanie wszystkimi funkcjami drukarki, takimi jak temperatura dyszy, temperatura stolika, na którym odbywa się druk, szybkości wytłaczania (ekstruzji), szybkości wycofywania (retrakcji) filamentu podczas biegu jałowego dyszy itd. Po utworzeniu pliku gcode program podaje szacunkowy czas wydruku modelu oraz ilość filamentu (gramy i metry bieżące), który zostanie zużyty podczas pracy drukarki.

Plik gcode przenosi się do urządzenia drukującego albo za pomocą karty pamięci, albo przez kabel połączony z komputerem lub też z wykorzystaniem złącza WiFi. Przedstawione wyżej modele cząsteczek chemicznych zostały wydrukowane za pomocą popularnej drukarki „Creality Ender 3 V2” [14]. Nie jest to urządzenie profesjonalne, ale umożliwia wydruk modeli o objętości do 12100 cm^3 , czyli nieco ponad 12 litrów, z zachowaniem przyzwoitej jakości wydruków. Oczywiście drukarka nie może pracować efektywnie bez filamentu, czyli żyłki z termoplastycznego tworzywa syntetycznego, które jest materiałem,

z którego drukuje się model. W Polsce filamenty do druku przyrostowego oferuje spora liczba firm. Najpopularniejszym tworzywem do nieprofesjonalnych zastosowań jest polilaktyd (skrót PLA), który jest termoplastycznym (topiącym się pod wpływem ogrzewania) tworzywem syntetycznym, otrzymywanym na skalę przemysłową w wyniku reakcji polikondensacji kwasu mlekowego bądź polimeryzacji związku chemicznego zwanego laktydem [15]. Cechy charakterystyczne tego polimeru to jego biodegradowalność oraz przyjazny środowisku fakt, że PLA otrzymuje się z surowców odnawialnych. Dostępna cena i dość łagodne warunki przetwórstwa są jednak okupione niezbyt wygórowanymi parametrami mechanicznymi wydrukowanych przedmiotów. Jeżeli model musi mieć lepsze parametry to stosuje się filamenty wykonane z innych materiałów, np. kopolimeru akrylonitrylu butadienu i styrenu (w skrócie ABS). Zamiast butadienu stosuje się również estry kwasu akrylowego (ASA). Modele wymagające elastyczności (np. uszczelki) drukuje się za pomocą filamentów poliuretanowych (TPU). Przedstawione wyżej przykłady materiałów, z których produkuje się filamenty są wprawdzie reprezentatywne, ale nie wyczerpują gamy oferowanych tworzyw. Zdaje się również, że oferta tego typu tworzyw będzie się systematycznie powiększać, a ich parametry wytrzymałościowe stopniowo polepszać.

Przedstawiony na rysunku 6 model makrocyklu został wydrukowany przy użyciu filamentu PLA o zabarwieniu fioletowym firmy Devil Design [16]. Sumaryczny czas wydruku wszystkich dwudziestu elementów modelu wyniósł około 120 godzin.

3. Podsumowanie

W niniejszej pracy przedstawiono etapy tworzenia trójwymiarowego modelu makrocyklu związku chemicznego zawierającego zawiasy zbudowane z cząsteczek ferrocenu i przęsła w postaci prostoliniowych łańcuchów składających się z atomów węgla, połączonych naprzemiennie wiązaniami pojedynczymi i potrójnymi. W pierwszym etapie skonstruowano model komputerowy. Do tego celu użyto zbioru współrzędnych wewnętrznych, zamiast zbioru współrzędnych kartezyjskich. Zbiór współrzędnych wewnętrznych składa się z macierzy odległości między dwoma atomami, kątów walencyjnych pomiędzy trzema atomami kątów dwuściennych pomiędzy czterema atomami. Modyfikując wartości kątów dwuściennych, uzyskano wiele obrazów modeli makrocyklu o różnych rozmiarach liniowych tej cząsteczki. Następnie obrazy te połączono w animowany plik gif. Wyświetlanie tego pliku na ekranie monitora pozwala zobaczyć zmiany wyglądu cząsteczki podczas jej ekspansji i kontrakcji,

które symulują przyłożenie zewnętrznych sił rozciągających i ściskających. W drugim etapie skonstruowano komputerowy model z wykorzystaniem prostego oprogramowania CAD. Model ten posłużył do utworzenia rzeczywistej konstrukcji makrocyklu dzięki zastosowaniu druku trójwymiarowego. Możliwość ekspansji i kontrakcji wydrukowanego modelu uzyskano dzięki użyciu magnesów przyciągających fragmenty cząsteczki do siebie, z zachowaniem równoległego obrotu jej elementów.

Bibliografia

1. https://en.wikipedia.org/wiki/Hoberman_sphere, [data wejścia: 20.04.2022].
2. <https://docplayer.pl/106851143-Xi-ogolnopolskie-sympozjum-chemii-organicznej-postery-postery.html>, s. 47, [data wejścia: 20.04.2022].
3. https://en.wikipedia.org/wiki/Hoberman_mechanism, [data wejścia: 20.04.2022].
4. <http://insideinformatics.cambridgesoft.com/articles/685/chembio3d-ultra-120-with-gamess-interface>, [data wejścia: 13.04.2022].
5. [https://en.wikipedia.org/wiki/Z-matrix_\(chemistry\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Z-matrix_(chemistry)), [data wejścia: 13.04.2022].
6. Szczepankiewicz W.: Współrzędne wewnętrzne i kartezyjańskie w tworzeniu i edycji grafiki molekularnej, Wydawnictwo My Book, Szczecin 2018.
7. <https://naukolice.blogspot.com/2018/07/koo-hobermana.html>, [data wejścia: 13.04.2022].
8. https://chempedia.info/info/dummy_atom/, [data wejścia: 25.04.2022].
9. <https://giphy.com/gifs/chemistry-macromolecule-QyiMiWq0QFKjUlk6cB>, [data wejścia: 21.04.2021].
10. <https://www.jangar.pl/modele-do-budowy-struktur-chem/3002-zestaw-do-chemii-organicznej-i-nieorganicznej-duzy.html>, [data wejścia: 20.04.2022].
11. https://pl.wikipedia.org/wiki/Promień_van_der_Waalsa, [data wejścia: 20.04.2022].
12. Rodriguez J.-G., Oñate A., Martin-Villamil R. M., Fonseca I.: A practical synthesis of ethynylferrocene from ferrocene carboxaldehyde: structure of 1,4-diferrocenyl-1,3-butadiyne, *J. Organometallic Chem.*, 513(1-2), 1996, 71-76.
13. <https://ultimaker.com/software/ultimaker-cura>, data wejścia 21.04.2022.
14. <https://zadar.pl/drukarka-3d-ender-3-v2-czyli-klasyk-w-wersji-2-0>, [data wejścia: 21.04.2022].
15. <https://pl.wikipedia.org/wiki/Polilaktyd>, [data wejścia: 21.04.2022].
16. <https://botland.com.pl/filamenty-pla/14098-filament-devil-design-pla-175mm-1kg-galaxy-violet-5902280031888.html>, [data wejścia: 25.04.2022].

KONSTRUKCJA MAKROCYKLU FERROCENOWEGO Z WYKORZYSTANIEM GRAFIKI MOLEKULARNEJ I DRUKU 3D

Streszczenie

W artykule pokazano dwuetapową technologię tworzenia trójwymiarowego modelu cząsteczki chemicznej o charakterze makrocyklu. Pierwszy etap polegał na konstrukcji modelu komputerowego z użyciem zbioru współrzędnych wewnętrznych. Zbiór ten szczególnie dobrze nadaje się do definicji położenia atomów w cząsteczkach chemicznych. Drugi etap polegał na wykorzystaniu oprogramowania CAD do zbudowania modelu, który następnie urealniono przez wydruk za pomocą drukarki trójwymiarowej.

Słowa kluczowe: ferrocen, makrocykl, druk 3D, współrzędne wewnętrzne.

CONSTRUCTION OF THE FERROCENE MACROCYCLE WITH THE USE OF MOLECULAR GRAPHICS AND 3D PRINTING

Abstract

The paper presents a two-stage technology for creating a three-dimensional model of a chemical molecule with a macrocycle character. The first stage was used in the construction of a computer model using a set of internal coordinates. This set was conceived to define the positions of atoms in chemical molecules. The second stage consisted in using CAD software to build a model, which was then made real by printing it using a 3D printer.

Keywords: ferrocene, macrocycle, 3D printing, internal coordinates.

Kamila SZYKOWSKA¹

POTENCJAŁ WYKORZYSTANIA PROCESU SEPARACJI MEMBRANOWEJ DO ODZYSKU WODORU

1. Wprowadzenie

Separacja membranowa jest jedną z najpopularniejszych technik rozdzielenia składników mieszanin ciekłych oraz gazowych. Od lat wykorzystuje się ją m. in: w przemyśle rafineryjnym, chemicznym, spożywczym czy medycynie. W wielu ośrodkach badawczo-naukowych prowadzi się prace z wykorzystaniem membran. Przykładem może być separacja dwutlenku węgla ze strumienia spalin w energetyce zawodowej oraz separacja wodoru z różnych mieszanin gazowych [1, 2, 3].

Membranowa separacja gazów jest procesem polegający na wykorzystaniu różnic w rozpuszczalności i dyfuzyjności różnych gazów w konkretnych polimerach składających się na daną membranę. Siłą napędową procesu jest różnica ciśnień, stężeń lub potencjału elektrycznego panujących po obu stronach modułu. Zaletą stosowania membran do separacji gazów, w porównaniu z innymi metodami separacji składników z mieszanin gazowych, jest brak zmiany fazy z gazowej na ciekłą. Zmniejsza to zapotrzebowanie na energię do prowadzenia procesu separacji. W dzisiejszych czasach techniki membranowe wykorzystywane do separacji gazów znajdują najszerze zastosowanie w wielu dziedzinach. Procesy separacji wykorzystywane są m.in:

- do usuwania dwutlenku węgla z biogazu,
- odazotowania gazu ziemnego,
- wzbogacania powietrza w azot lub tlen,
- pozbywania się wody ze strumieni gazowych.

Dobierając odpowiedni rodzaj membrany, możliwy jest rozdział praktycznie każdej mieszaniny gazowej. W tym zakresie techniki membranowe zastępują takie procesy jak absorpcja, adsorpcja czy kriogenika [4, 5, 6]. Separacja

¹ Kamila.Szykowska@polsl.pl, Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska.

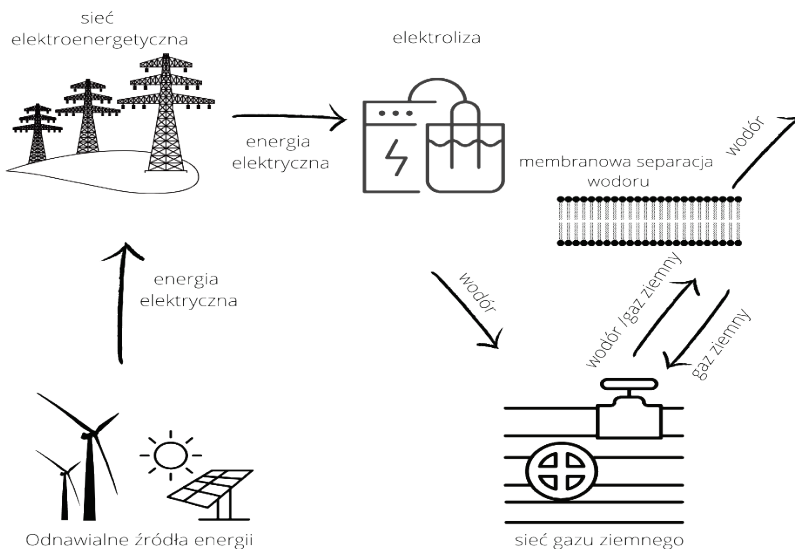
składników mieszanin gazowych może mieć kluczowe znaczenie dla utrzymania właściwych wskaźników ekologicznych i ekonomicznych danego procesu technologicznego w obszarze inżynierii chemicznej, np. w przemyśle rafineryjnym, a także w energetyce, m.in. podczas produkcji użytkowych form energii w układach zeroemisyjnych. Ponadto separacja składników mieszanin gazowych jest niezbędna do realizacji licznych procesów technologicznych. Parametry procesu separacji są niezwykle istotne z punktu widzenia całego układu, w którym znajduje on zastosowanie. Używanie membran w przemyśle upowszechniono dopiero po opracowaniu technologii wytwarzania modułów membranowych, które pod względem konstrukcyjnym pozwalają na uzyskanie dużej powierzchni rozdziału w niewielkiej objętości. Separator membranowy tworzony jest przez zbiór modułów połączonych równolegle lub szeregowo bądź kombinacji tych połączeń. Wybór rodzaju modułu membranowego do budowy separatora zależy w głównej mierze od kosztów i parametrów zastosowania, dlatego istotne jest precyzyjne określenie parametrów pracy modułów tworzących separator, a także optymalnego sposobu ich łączenia. Konstrukcje takie najczęściej cechują się niewielkimi rozmiarami, co jest ważne przy wdrażaniu systemów separacji do istniejących instalacji przemysłowych. Separatory membranowe cechują się prostotą działania i brakiem ruchomych części mechanicznych, co powoduje zmniejszenie kosztów eksploatacyjnych. Duża różnorodność membran i proste sposoby ich modyfikacji pozwalają na łatwy dobór układu membranowego do konkretnych potrzeb. Jako zaletę procesu można uznać jego temperaturę, którą może być temperatura otoczenia. W procesie separacji nie ma potrzeby stosowania substancji dodatkowych, które mogą być zagrożeniem dla środowiska [3, 7, 8].

Nie można jednak zapominać o wadach. Główną wadą jest konieczność dokładnego oczyszczania surowego gazu (nadawy) z pyłów, związków siarki, smół i innych zanieczyszczeń. Wprowadzenie nieoczyszczonego gazu powoduje uszkodzenie membran i/lub znaczące pogorszenie właściwości separacji, co skutkuje zwiększeniem energochłonności całego procesu. W procesie separacji istnieje ryzyko tworzenia się przy powierzchni membrany warstwy polaryzacyjnej, która znacząco obniża selektywność procesu. Niedokładne oczyszczenie gazu wejściowego niesie za sobą możliwość zatykania się porów membrany, co prowadzi do ich deformacji i zaburzeń procesu rozdziału. Istotny jest również dobór odpowiedniego materiału membrany, dostosowany do składu gazu wejściowego [3, 9, 10, 11].

Możliwość magazynowania wodoru w istniejących rurociągach gazu ziemnego

Zwiększenie udziału energii odnawialnej w całkowitym bilansie energetycznym powoduje powstawanie nadwyżek energii. Stale poszukuje się efektywnych metod jej magazynowania. Pozyskana ze źródeł odnawialnych energia elektryczna może być czasowo przechowywana, np. w postaci wodoru. Zielony wodór, uzyskany z wykorzystaniem energii odnawialnej, to szansa na

efektywną i praktyczną dekarbonizację gospodarki. Istniejące już sieci gazowe mogą być wykorzystywane jako magazyny wytworzonego wodoru. Sieci gazowe pozwalają nie tylko na długotrwałe magazynowanie energii, ale także na przesyłanie wodoru z miejsca wytworzenia do miejsc najbardziej efektywnego jego wykorzystania. W ostatnich latach można zaobserwować stale rosnące zainteresowanie dodawaniem do istniejących sieci gazowych zielonego wodoru. Technologie przesyłu i addycji wodoru do rurociągów gazu są wciąż nowymi rozwiązaniami, które wymagają badań, szczególnie eksperymentalnych. Właściwości fizykochemiczne sprawiają, że transport wodoru sieciami gazowymi jest znacznie trudniejszy niż transport gazu ziemnego. Transport wodoru wspólnie z gazem ziemnym to nie tylko korzyści z tańszego kosztu transportu. To także możliwość magazynowania znaczących ilości wodoru w istniejących magazynach gazu ziemnego. Magazynowanie wodoru stanowi wyzwanie w zakresie zarówno technologii, jak i przyszłego rozwoju gospodarczego świata. Koncepcję technologii przedstawiono na rysunku 1. Wodór wytworzony z wykorzystaniem energii elektrycznej z OZE jest magazynowany w istniejącej sieci gazu ziemnego. Następnie, w razie potrzeby, przy użyciu technologii separacji membranowej, z mieszaniny może być odzyskany wodór/gaz ziemny [12, 13, 14, 15].



Rys. 1. Ogólny schemat koncepcji odzysku wodoru z sieci gazu ziemnego [opracowanie własne]

Fig. 1. General Scheme of the concept of hydrogen recovery from the natural gas grid [own study]

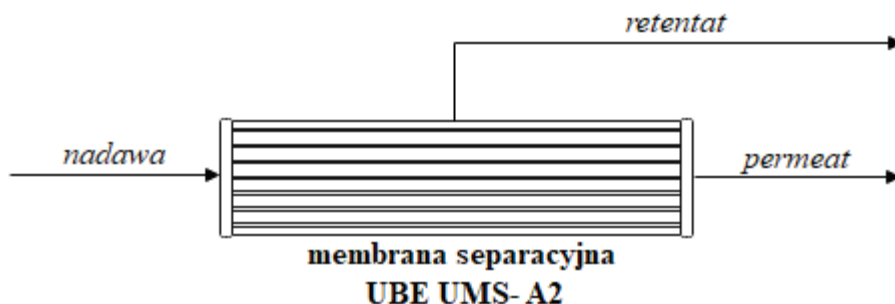
Na świecie obecnie prowadzone są liczne badania nad technologią membranową. Naukowcy z Fraunhofer Gesellschaft (Niemcy) opracowali technologię membranową, która w tani i energooszczędny sposób oddziela

wodór od gazu ziemnego, przesyłanych tym samym rurociągiem. Badania w tym zakresie prowadzone są w ramach projektu HYPOS (Hydrogen Power Storage & Solutions East Germany) [16]. Firma o nazwie H2SITE planuje stworzenie, przeznaczonych do pracy na małą skalę, systemów separacji i produkcji wodoru, które będą generować wysokiej jakości wodór [17]. Koncern Linde Engineering uruchomił w niemieckim Dormagen pierwszy na świecie zakład pilotażowy pokazujący, w jaki sposób można oddzielić wodór od strumieni gazu ziemnego za pomocą procesu zasilanego przez technologię membranową, dostarczoną przez Evonik. Proces Linde Engineering o nazwie Hiselect jest szczególnie istotny, gdyż umożliwia realizację koncepcji, w których to wodór jest mieszany z gazem ziemnym, transportowany tymi samymi rurociągami, a następnie odzyskiwany. Mieszanina gazowa, płynąca rurociągami, składająca się z wodoru i gazu ziemnego może zawierać od 5% do 60% H₂. Następnie membrany wykorzystywane do ekstrakcji wodoru ze strumieni gazu ziemnego instalowane są w miejscu, w którym występuje potrzeba wykorzystania gazu. Odseparowany wodór ma stężenie do 90%. Po dalszym przetwarzaniu za pomocą technologii adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) Linde Engineering można osiągnąć bardzo wysoką czystość, dochodzącą nawet do 99,9999%. Technologie membranowe mają kluczowe znaczenie dla stworzenia globalnej infrastruktury wodorowej. Rozwiązanie Hiselect z technologią membranową stanowi wysokowydajny pakiet membranowy, oparty na wytrzymałym polimerze opracowanym przez firmę Evonik [18, 19, 20].

Przeprowadzone badania symulacyjne modułu membranowego z wykorzystaniem programu Aspen Plus

Z racji wysokiego zainteresowania technologiami separacji membranowej, zdecydowano się rozpocząć badania w tym obszarze. Pierwszym etapem były badania symulacyjne, które przeprowadzono z wykorzystaniem programu Aspen Plus i dotyczyły one procesu separacji wodoru z mieszaniny z gazem ziemnym. Proces separacji prowadzony był dla stałych wartości przenikalności gazów, stałej temperatury oraz stałego składu molowego nadawy (80% metanu i 20% wodoru).

Schemat prowadzonego procesu przedstawiono na rysunku 2. Membrana pozwala na selektywne przenikanie wybranych składników gazowych. Strumień zasilający membranę (nadawa) rozdzielany był na dwa strumienie: permeat, który przeniknął przez membranę oraz retentat, który pozostał przed membraną. W każdym punkcie układu dokonuje się pomiaru ciśnienia, temperatury oraz składu gazu. Informacje techniczne na temat modułu membranowego zaczerpnięto z danych na membrany UMS -A2 produkowanej przez firmę UBE [21, 22].



Rys. 2. Jednostopniowy modułu separacji membranowej [opracowanie własne]
 Fig. 2. One-stage membrane separation module [own study]

Celem analiz było określenie wpływu zwiększenia powierzchni membrany separacyjnej na wartość wskaźnika odzysku gazu R oraz czystości produktu $(Y_{H_2})_P$.

Analiza prowadzona była dla przypadków, gdy:

- zmianie podlegało ciśnienia nadawy, przy stałym ciśnieniu permeatu,
- zmianie podlegało ciśnienia permeatu, a ciśnienie nadawy było stałe,
- zmianie podlegał strumień nadawy, przy stałych wartościach ciśnienia zarówno nadawy, jak i permeatu.

Czystość odseparowanego gazu określana jest jako stężenie wodoru w strumieniu permeatu $(Y_{H_2})_P$. Wskaźnik odzysku wodoru R określony jest zależnością:

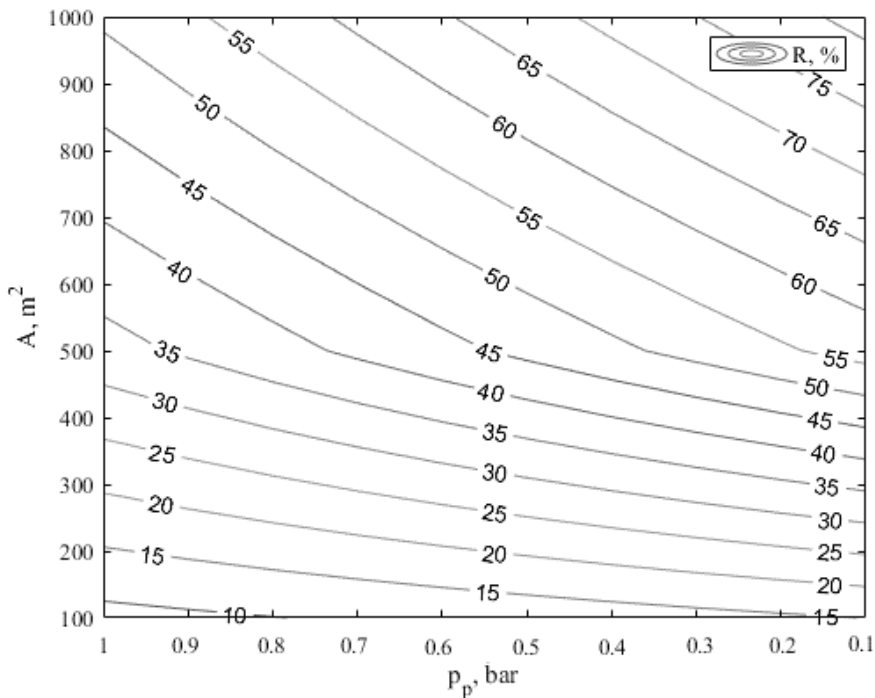
$$R = \frac{f_P (Y_{H_2})_P}{f_F (X_{H_2})_F} \quad (1)$$

gdzie: $(Y_{H_2})_P$ to stężenie H_2 w strumieniu permeatu (% vol), $(X_{H_2})_F$ to stężenie H_2 w strumieniu nadawy (% vol), f_P to strumień permeatu (kmol/h), a f_F to strumień nadawy (kmol/h).

2. Wyniki przeprowadzonych badań symulacyjnych

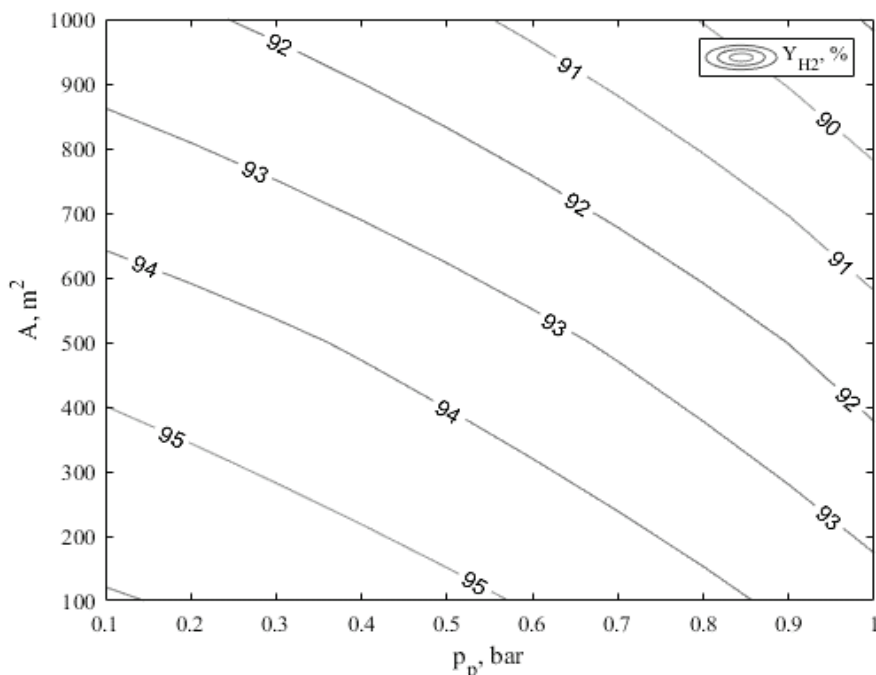
Przeprowadzone analizy symulacyjne pozwoliły na wybranie najlepszego wariantu pracy modułu membranowego. Po analizie wyników badań, najlepszym z analizowanych przypadków był wariant, gdzie zmianie podlegało ciśnienia permeatu, a ciśnienie i strumień nadawy były stałe. Dla tego wariantu sporządzono rysunek 3 i rysunek 4 obrazujące wpływ zmiany parametrów ciśnienia permeatu i powierzchni membrany na wartość wskaźnika odzysku R oraz czystości $(Y_{H_2})_P$.

Wzrost wartości wskaźnika odzysku R spowodowany jest spadkiem ciśnienia permeatu i wzrostem powierzchni modułu membranowego. Wraz ze spadkiem ciśnienia permeatu i spadkiem powierzchni rośnie wartość wskaźnika $(Y_{H_2})_P$. Istotną kwestią jest jednocześnie osiągnięcie wysokiej czystości odseparowanego gazu oraz wysokiego wskaźnika odzysku wodoru. W przeprowadzonych analizach dla największej badanej powierzchni i ciśnienia permeatu 0,1 bara równocześnie osiągnięto czystość na poziomie powyżej 90% oraz wysoki wskaźnik odzysku wodoru powyżej 80%.



Rys. 3. Wpływ zwiększania ciśnienia permeatu p_P oraz zwiększania powierzchni membrany na wartość wskaźnik odzysku R [opracowanie własne]

Fig. 3. The effect of increasing the permeate pressure p_P and increasing the membrane area on the value of the recovery index R [own study]



Rys. 4. Wpływ zwiększania ciśnienia permeatu p_P oraz zwiększania powierzchni membrany na wartość czystości odseparowanego gazu $(Y_{H_2})_p$ [opracowanie własne]

Fig. 4. Influence of increasing the permeate pressure p_P and increasing the membrane surface on the purity value of the separated gas $(Y_{H_2})_p$ [own study]

3. Podsumowanie

Układy membranowe charakteryzują się prostą budową, łatwością obsługi oraz mniejszą energochłonnością niż inne metody odzysku składników gazowych z różnorodnych mieszanin. Rozwój technologii membranowej umożliwia uzyskiwanie coraz to wyższych parametrów procesu separacji gazów, a co za tym idzie, znajduje coraz szersze zastosowanie w przemyśle. Bardzo istotnym zagadnieniem pozostaje jednak kontrola procesu, szczególnie przy zmiennych warunkach pracy układów separacji [22, 23].

W wyniku rozdziału na membranach uzyskuje się produkt o stałej jakości. Zaletą procesu jest możliwość elastycznego łączenia technik membranowych z innymi technologiami (tw. układy hybrydowe) oraz stosunkowo proste i przewidywalne zwiększanie skali całego procesu. Istotny jest również materiał, z którego wykonany jest moduł membranowy. Prowadzone są intensywne badania nad nowymi materiałami do ich wytwarzania, które mają na celu uzyskanie membran o większej selektywności, wydajności, trwałości i odporności na biodegradowalność. Techniki membranowe uważane są obecnie

za efektywne metody rozdziału różnego rodzaju mieszanin zarówno pod względem selektywności, jak i ekonomii całego procesu [23, 24, 25].

W ramach badań symulacyjnych analizom podlegał wpływ zwiększenia powierzchni membrany na wartość wskaźnika odzysku wodoru R oraz czystość wodoru w 3 przypadkach, gdy zmianie podlegały różne parametry procesu. Istotną kwestią jest jednoczesne osiągnięcie wysokiej czystości odseparowanego gazu oraz wysokiego wskaźnika odzysku wodoru. Dane zebrane z badań w skali pilotażowej będą szczególnie cenne i istotne dla oceny ekonomicznej procesu separacji. Opracowanie i konstrukcja solidnych modeli membran, przebadanych podczas badań eksperymentalnych, mają bardzo duże znaczenie dla zmniejszenia kosztów, rozwoju technologii i jej przyszłego wdrożenia. Uzyskane wyniki wskazują potencjał wykorzystania membran do separacji wodoru, np. z sieci przesyłowych z gazu ziemnego. Konieczne są jednak dalsze badania, przede wszystkim eksperymentalne, prowadzone z wykorzystaniem membran i różnych mieszanin wieloskładnikowych.

Bibliografia

1. Janusz-Cygan A., Warmuziński K., Jaschik M. i in.: Wydzielanie CO₂ z gazów przy zastosowaniu membran dyfuzyjno-rozpuszczalnościowych (PDMS), *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 49, 4, 2010, 26-27.
2. Kotowicz J., Janusz-Szymańska K., Wiciak G.: *Technologie membranowe wychwyty dwutlenku węgla ze spalin dla nadkrytycznego bloku węglowego*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2015.
3. Jaschik M., Tańczyk M., Janusz-Cygan A. i in.: The separation of carbon dioxide from CO₂/N₂/O₂ mixtures using polyimide and polysulphone membranes., *Chemical and Process Engineering* 2018, 39 (4), 449-456
4. <http://polymemtech.pl/29,separation-of-gases.html>, [dostęp: 20.04.2022].
5. <https://9lib.org/article/prze%C4%85d-niekriogenicznych-metod-produkcji-tlenu.nzw5520z>, [dostęp: 25.04.2022].
6. <https://prezi.com/wom9udlkp0df/rozdzia-mieszanin/>, [dostęp: 25.04.2022].
7. Robeson L.: Polymer membranes for gas separation., *Current Opinion in Solid State and materials Science* 4, 1999, 549-552
8. Janusz-Szymańska K., Kotowicz J.: Wychwyt wodoru z gazu ziemnego przy użyciu technologii membranowych, *Rynek Energii*, nr 5 (150), 2020, 33-37.
9. Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K.: *Techniki membranowe w ochronie środowiska*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
10. Lim H., Hong S.-I.: Effects of polyether diamine on gas permeation properties of organic-inorganic hybrid membranes., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 43/2007.
11. Grzywnowicz K., Wiciak G.: Sterowanie przebiegiem procesu separacji membranowej z wykorzystaniem zjawiska termoakustycznego, *Napędy i Sterowanie* 4, 2019.

12. Lu H., Li W., Miandoab E.: The opportunity of membrane technology for hydrogen purification in the power to hydrogen (P2H) roadmap: a review., *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 15(3), 2021, 464-482.
13. Liemberger W., GroB M., Miltner M.: Experimental analysis of membrane and pressure swing adsorption (PSA) for the hydrogen separation from natural gas, *Journal of Cleaner Production*, 167, 2017, 896-907.
14. Jaworski J., Kukulska-Zajęc E., Kułaga P.: Wybrane zagadnienia dotyczące wpływu dodatku wodoru do gazu ziemnego na elementy systemu gazowniczego, *Nafta-Gaz*, nr 10, 2019, s. 625-632.
15. Such P.: Magazynowanie wodoru w obiektach geologicznych, *Nafta-Gaz*, nr 11, 2020, s. 794-798.
16. <http://gashd.eu/2021/04/06/transport-wodoru-razem-z-gazem-ziemnym-w-istniejacych-gazociagach/>, [dostęp: 22.04.2022].
17. <https://cordis.europa.eu/article/id/421418-cheap-hydrogen-from-natural-gas-streams/pl>, [dostęp: 20.04.2022].
18. <https://www.chemiaibiznes.com.pl/artykuly/pierwsza-na-swiecie-instalacja-do-pozyskiwania-wodoru-z-rurociagow-gazu-ziemnego>, [dostęp: 25.04.2022].
19. Waldman R., Gao F., Phillip W.: Maximizing selectivity: An analysis of isoporous membranes, *Journal of Membrane Science*, 633, 2021, 119389.
20. <https://www.chemiaibiznes.com.pl/artykuly/transport-wodoru-ma-byc-latwiejszy>, [dostęp: 27.04.2022].
21. <https://www.ube.com/contents/en/chemical/separation/index.html>, [dostęp: 22.04.2022].
22. <https://filtertech.com.pl/separacja-gazow/>, [dostęp: 22.04.2022].
23. <http://polymemtech.pl/29,separation-of-gases.html>, [dostęp: 20.04.2022].
24. https://klasterwodorowy.pl/images/pliki/aktualnosc_15_11_2018/PGNIG.pdf, [dostęp: 27.04.2022].
25. Robeson L.: Polymer membranes for gas separation., *Current Opinion in Solid State and materials Science*, 4, 1999, 549-552.

POTENCJAŁ WYKORZYSTANIA PROCESU SEPARACJI MEMBRANOWEJ DO ODZYSKU WODURU

Streszczenie

Separacja membranowa jest jedną z powszechnie stosowanych technologii separacji gazów, zwłaszcza w obszarze inżynierii procesowej, ochrony środowiska i energetyki. Artykuł przedstawia możliwości zastosowania separacji membranowej, a w szczególności przedstawia możliwości separacji wodoru z sieci gazu ziemnego. Skupiono się na badaniach symulacyjnych jednostopniowego modułu separacyjnego UBE UMS-A2. Model membrany

bazował na danych technicznych otrzymanych przez producenta. W ramach analiz symulacyjnych przedstawiono przykładowy moduł membranowy, który w przyszłości mógłby być zastosowany do separacji wodoru z mieszaniny z metanem. Prowadzone analizy symulacyjne polegały na zmianie parametrów pracy modułu zarówno po stronie nadawy, jak i permeatu. Zmiana ciśnienia permeatu (w rozpatrywanym zakresie) w analizowanym przypadku pozwalała na jednoczesne osiągnięcie wysokiego stopnia odzysku oraz wysokiej czystości odseparowywanego gazu.

Słowa kluczowe: separacja membranowa, wodór, metan, analizy symulacyjne, gaz ziemny.

POTENTIAL OF USING THE MEMBRANE SEPARATION PROCESS FOR HYDROGEN RECOVERY

Abstract

Membrane separation is one of the widely used gas separation technologies, especially in the areas of process engineering, environmental protection and energy. The article presents the possibilities of using membrane separation, and in particular presents the possibilities of hydrogen separation from the natural gas network. The focus was on simulation studies of the single-stage UBE UMS-A2 separation module. The membrane model was based on the technical data provided by the manufacturer. As part of the simulation analyses, an example of a membrane module was presented, which could be used in the future to separate hydrogen from a mixture with methane. The simulation analyses carried out consisted in changing the module operating parameters, both on the feed and permeate sides. The change in permeate pressure (within the considered range) in the analysed case allowed for the simultaneous achievement of a high degree of recovery and high purity of the separated gas.

Keywords: membrane separation, hydrogen, methane, simulation analyses, natural gas.

Sławomir TOPÓR¹

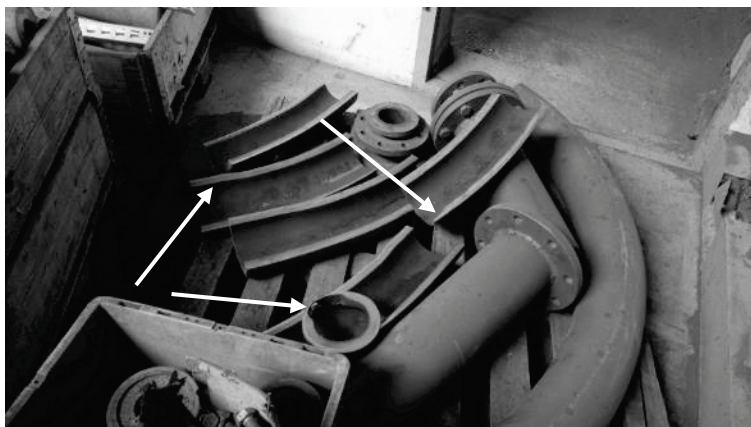
WPLYW SPOSOBU SPAWANIA NA ROZKŁAD TEMPERATUR SPAWANYCH RUR STALOWYCH Z WYKŁADKAMI KOMPOZYTOWYMI

1. Wstęp

W wielu gałęziach przemysłu występuje problem z transportem materiałów sypkich. Odbywa się on przez transport pneumatyczny lub hydrauliczny. Przewożone produkty powodują wycieranie się materiałów rurociągów, a jeżeli ich nośnikiem jest ciecz, np. woda, to w dużej mierze dodatkowo powoduje występowanie procesów korozyjnych. W celu zwiększenia żywotności rur stosuje się coraz to nowsze gatunki materiałów, zarówno stali, tworzyw sztucznych, tworzyw ceramicznych, jak i materiałów kompozytowych, które dobiera się odpowiednio do danego, transportowanego materiału, ze względu na jego ziarnistość, twardość, prędkość transportu, ilość i częstość przepływu, jak również temperaturę.

W przypadku zastosowania nieodpowiedniego rozwiązania, np. niewłaściwego materiału kompozytowego dla danego transportowanego medium, niewłaściwie wykonanych połączeń między poszczególnymi odcinkami rur lub uszkodzenia materiału kompozytowego, może dojść do niekontrolowanych awarii, co zostało pokazane na rysunku 1.

¹ slawomir.topor@polsl.pl, Katedra Spawalnictwa, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://www.polsl.pl/>.



Rys. 1. Widok fragmentów rurociągów z uszkodzonymi wykładkami kompozytowymi [opracowanie własne]

Fig. 1. Pipelines fragments with damaged composite linings [own study]

Aktualny stan wiedzy pozwala na łączenie podobnego typu rur poprzez zastosowanie połączeń skręcanych lub poprzez wcześniejsze przyspawanie pośrednich tulei i pierścieni, co zostało przedstawione na rysunkach 2 i 3.



Rys. 2. Rurociągi stalowe z wykładkami kompozytowymi łączone poprzez skręcenie [opracowanie własne]

Fig. 2. Steel pipelines with composite linings connected by twisting [own study]



Rys. 3. Rurociągi stalowe z wykładkami kompozytowymi łączone poprzez spawanie pośrednich tulei i pierścieni [opracowanie własne]

Fig. 3. Steel pipelines with composite linings connected by welding intermediate sleeves and rings [own study]

Coraz częściej stosowanym rozwiązaniem jest zastosowanie rur z klasycznej stali węglowej, służącej jako zbrojenie rurociągu, wyścielonych od wewnętrznej strony wykładkami z materiałów kompozytowych, spełniających stawiane im wymagania. Inżynieria materiałowa zmierza w kierunku wytwarzania nowych materiałów spełniających coraz to bardziej wyśrubowane wymagania, a stosowanie wykładki rur z materiałów kompozytowych powoduje, że należy również dostosować do nich technologie trwałego łączenia, które zapewnią im zachowanie ich własności.

Na podstawie analizy wykonanych badań, doświadczeń oraz testów jako zalety stosowania kompozytowych powłok wewnętrznych należy wyszczególnić [1, 2]:

- ochrona przed ścieraniem – zwiększenie żywotności rur oraz ochrona przed korozją podczas eksploatacji, zapewniająca instalacji długi okres użytkowania bez awarii i remontów,
- uzyskanie doskonale gładkiej powierzchni rur o małej chropowatości, która zapobiega przyleganiu do ścianek transportowanego medium, doskonale obniżając tarcie – zmniejszając straty liniowe i miejscowe podczas jego przepływu,
- podwyższenie zdolności przepustowej rurociągu,
- zwiększenie odporności chemicznej rurociągu na media ropopochodne na bazie węglowodorów, takich jak: nafta, benzyna, ropa, oleje i smary,
- redukcja zanieczyszczeń – wyeliminowanie zjawiska rdzy i zendry jakie zachodzą w rurach metalowych, co poprawia czystość chemiczną transportowanego medium,
- redukcja hałasu, a także wytłumienie i rozproszenie energii dynamicznej reakcji strugi w rurociągu,
- obniżenie kosztów eksploatacji w transporcie rurociągowym.

Na rysunku 4 pokazano przykładowe porównanie rury stalowej bez wykładki i rury stalowej z wykładką kompozytową. W pierwszym przypadku wyraźnie widać stopień korozji i erozji wewnętrznych ścianek rur bez wykledek oraz dobry stan wykledek w drugim przypadku.



Rys. 4. Porównanie wyglądu wewnętrznych ścianek fragmentów rur. Po lewej stronie rura stalowa bez wykładki, po prawej stronie rura stalowa z wykładką kompozytową [opracowanie własne]

Fig. 4. Comparison of the appearance of the inner walls of the pipe fragments. On the left, a steel pipe without a liner, on the right, a steel pipe with a composite liner [own study]

2. Wytwarzanie i spawanie rur stalowych z wykładkami kompozytowymi

Celem jest znalezienie rozwiązania pozwalającego na wykonywanie złączy spawanych doczołowych montażowych rurociągów stalowych z wykładkami kompozytowymi, stosując do tego wcześniej niezbadane rozwiązania. Dlatego zaistniała próba opracowania odpowiedniej technologii spawania oraz odpowiedniej technologii wytwarzania rur. Ma to pozwolić na obniżenie masy wytwarzanych rur, eliminując stosowanie tulei, pierścieni lub kołnierzy, ułatwić transport, obniżyć koszty wytwarzania oraz montażu przez redukcję materiałów, ilości spawania, ilości roboczogodzin przeznaczonych na dany zakres prac oraz mając mniejszy wpływ na środowisko.

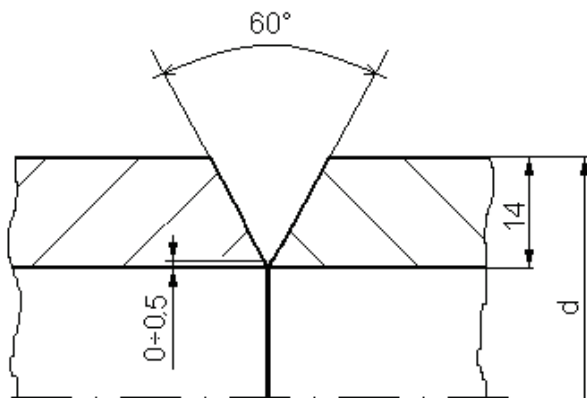
Problemem jest nadmierne nagrzewanie się materiału rur podczas spawania, co powoduje uszkodzenie wykładki kompozytowej. W celu znalezienia

rozwiązania linię produkcyjną przystosowano do wytwarzania rur pod kątem ich przydatności do wykonywania założonych połączeń spawanych. Przebadano kilka rozwiązań dla wyżej stawianych założeń.

3. Schemat przygotowania próbek do spawania

Do badania technologii przygotowano dwa zestawy próbek rur ze stali S355 bez wykładek kompozytowych, od wewnętrznej strony rur zamocowano termopary w celu kontrolowania nagrzewania się i chłodzenia wewnętrznych ścianek rur w rejonie wykonywanych spoin.

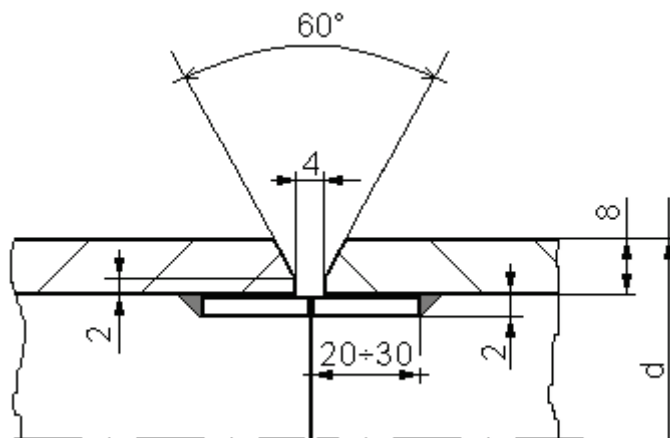
Pierwszy zestaw składał się z rur grubości ścianek 14 mm, gdzie sposób przygotowania rowka spawalniczego został wykonany jak na rysunku 5. W celu lepszego odprowadzania ciepła celowo zastosowano rury o pogrubionych grubościach ścianek w porównaniu z grubościami obliczeniowymi. Aby uniknąć bezpośredniego wpływu ciepła łuku elektrycznego podczas spawania na wykładkę kompozytową, nie uwzględniono szczeliny spawalniczej pomiędzy spawanymi rurami, stosując minimalny próg, kąt ukosowania wynosił 60° .



Rys. 5. Sposób przygotowania do spawania pierwszego zestawu próbek [opracowanie własne]

Fig. 5. The method of preparing the first set of samples for welding [own study]

Drugi zestaw rur do badań składał się z rur o docelowej grubości. W celu uniknięcia bezpośredniego działania ciepła spawalniczego łuku elektrycznego, zastosowano wewnętrzne podkładki stalowe o grubości 2 mm. W celu dobrego wtopienia się w podkładki zastosowano 4 mm szczelinę spawalniczą, grubość progu wynosiła 2 mm oraz kąt ukosowania 60° .

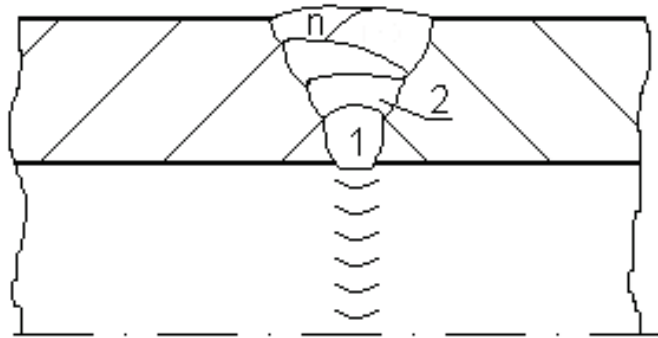


Rys. 6. Sposób przygotowania do spawania drugiego zestawu próbek [opracowanie własne]
Fig. 6. The method of preparation for welding the second set of samples [own study]

4. Spawanie – założenia

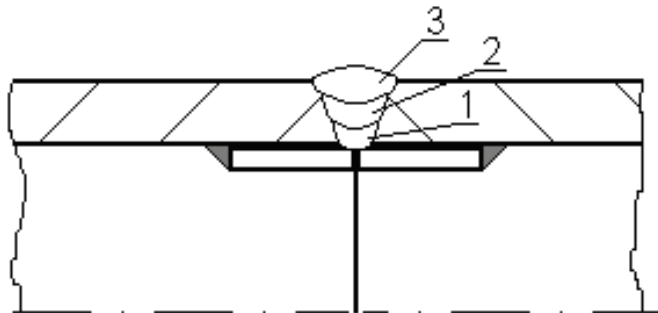
Spawanie docelowych rur będzie miało miejsce na montażach w miejscach instalowania rurociągów, np. na otwartych przestrzeniach, w wykopach lub na dużych wysokościach, nieraz w trudno dostępnych miejscach, gdzie będą narażone na wpływ czynników zewnętrznych, takich jak wiatr i opady atmosferyczne, a warunki montażu i spawania nie są zbyt korzystne. Najbardziej optymalną metodą do spawania montażowego jest spawanie elektrodą otuloną wg PN-EN ISO 4063.

Na rysunkach 7 i 8 przedstawiono widok schematu układania ściegów spoin oraz finalną postać złącza spawanego pierwszego i drugiego zestawów próbek. Materiałem dodatkowym do spawania była elektroda otulona E 42 4 B 32 H5, wg PN-EN ISO 2560-A o nazwie handlowej Basoweld 50 o średnicy 3,2 mm [3, 4, 5].



Rys. 7. Widok schematu układania ściegów spoin oraz finalna postać złącza spawanego pierwszego zestawu próbek [opracowanie własne]

Fig. 7. Welding sequence and the final form of the welded joint of the first set of samples [own study]



Rys. 8. Widok schematu układania ściegów spoin oraz finalna postać złącza spawanego drugiego zestawu próbek [opracowanie własne]

Fig. 8. Welding sequence and the final form of the welded joint of the second set of samples [own study]

5. Spawanie próbek

W tabelach 1 i 2 przedstawiono parametry spawania dla pierwszego i drugiego zestawu próbek.

Tabela 1

Parametry spawania dla pierwszego zestawu próbek

Nr ściegu	Natężenie prądu, [A]	Napięcie łuku, [V]	Rodzaj prądu / biegunowość	Szybkość spawania, [cm/min]	Ilość wprowadzonego ciepła, [kJ/mm]
1	113÷115	21,6÷24,1	= (+)	8,1	1,45÷1,64
2	120÷122	20,9÷24,5	= (+)	11,2	1,08÷1,28
3-n	118÷122	21,4÷23,4	= (+)	7,9	1,53÷1,73

Źródło: [opracowanie własne]

Tabela 2

Parametry spawania dla drugiego zestawu próbek

Nr ściegu	Natężenie prądu, [A]	Napięcie łuku, [V]	Rodzaj prądu / biegunowość	Szybkość spawania, [cm/min]	Ilość wprowadzonego ciepła, [kJ/mm]
1	117÷121	23,2÷22,9	= (+)	11,9	1,08÷1,29
2	119÷120	22,6÷24,9	= (+)	16,4	0,79÷0,87
3	118÷121	23,1÷24,9	= (+)	11,6	1,13÷1,23

Źródło: [opracowanie własne]

Dla materiału o większej grubości zastosowano parametry, dzięki którym ilość wprowadzonego ciepła była większa. Miało to na celu uzyskanie lepszego wtopienia w spawane materiały i uzyskanie właściwego przetopu.

Podczas spawania rejestrowano temperatury nagrzewania oraz chłodzenia przy użyciu urządzenia Agilent 39470A oraz stosując termopary typu K (NiCr-Ni) klasy 1 wg PN-EN 60584-1 o wymiarach 2 x 0,20 mm i izolacji GLGL (włókno szklane/włókno szklane) [6].

Dla pierwszego zestawu próbek średni czas nagrzewania wynosił 8 s w zakresie temperatur od 110°C do temperatury powyżej 1354°C, czas chłodzenia do 110°C wynosił średnio 7 min 44 s. Ze względu na ograniczenia termopar i urządzenia, wyższe temperatury nie zostały zarejestrowane.

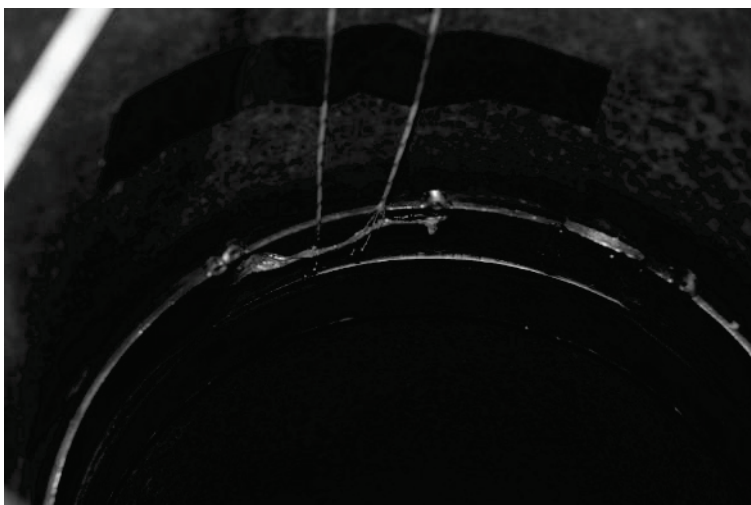
Dla drugiego zestawu próbek średni czas nagrzewania wynosił 21 s w zakresie temperatur od 110°C do 1146°C, czas chłodzenia do 110°C wynosił średnio 9 min 32 s.

Widok próbek po spawaniu od wewnętrznych stron rur przedstawiono na rysunkach 9 (pierwszy zestaw próbek) i 10 (drugi zestaw próbek).



Rys. 9. Widok pierwszego zestawu próbek po spawaniu od wewnętrznej strony rur [opracowanie własne]

Fig. 9. View of the first set of samples after welding from the inside of the pipes [own study]



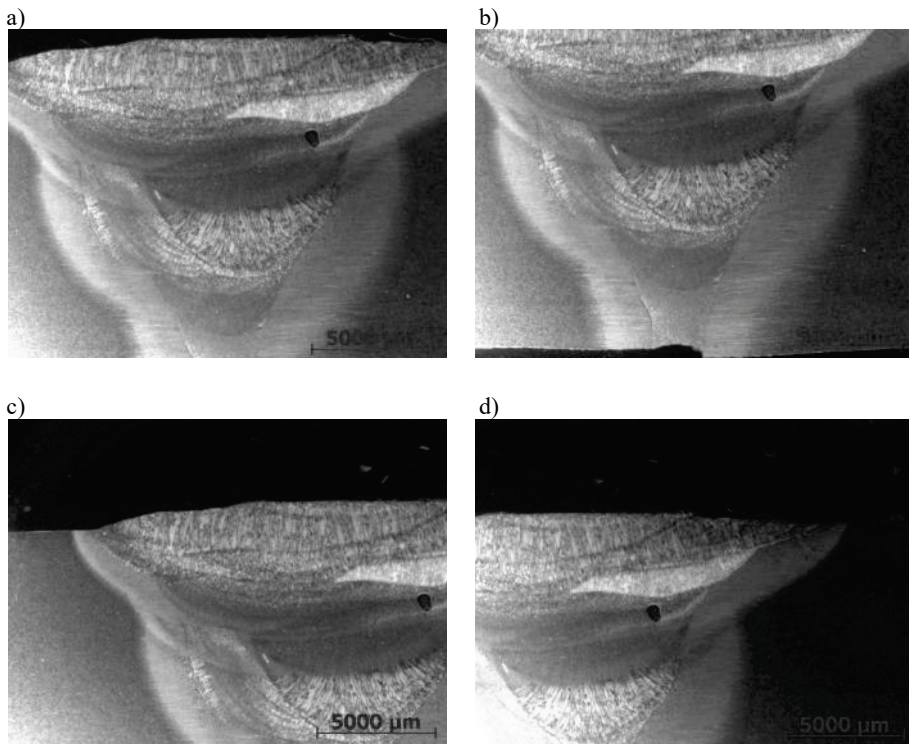
Rys. 10. Widok drugiego zestawu próbek po spawaniu od wewnętrznej strony rur [opracowanie własne]

Fig. 10. View of the second set of samples after welding from the inside of the pipes [own study]

Bazując na normach PN-EN ISO 5817 i PN-EN ISO 6520-1, dokonano wstępnych obserwacji wykonanych spoin i stwierdzono, że w pierwszym zestawie próbek wystąpiły problemy z uzyskaniem pełnego przetopu, występowały wklęsnięcia grani spoiny, które nie spełniały kryteriów odbioru [7, 8].

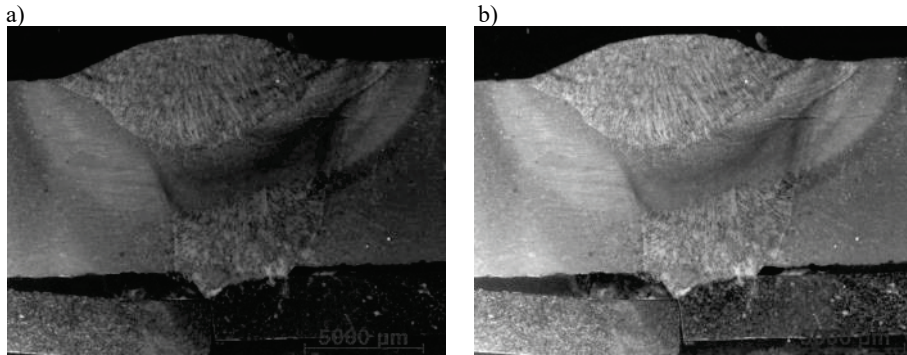
6. Badania makroskopowe

Dla wykonanych próbek wykonano zglądy metalograficzne do badań makroskopowych i mikroskopowych, zgodnie z PN-EN ISO 17639 [9]. Próbki były trawione w 4% Nitalu. Obserwacji dokonano na mikroskopie świetlnym stereoskopowym SteREO Discovery firmy Zeiss przy powiększeniu 8x. Na rysunku 11 przedstawiono widoki dla pierwszego zestawu próbek, natomiast na rysunku 12 dla drugiego zestawu próbek.



Rys. 11. Zgląd metalograficzny pierwszego zestawu próbek, pow. 8x, trawienie: Nital, widok spoiny: a) od strony lica, b) od strony grani, c) od lewej strony SWC i linii wtopienia, d) od prawej strony SWC i linii wtopienia [opracowanie własne]

Fig. 11. Metallographic specimen of the first set of samples, magnification 8x, etching: Nital, view of the weld: a) from the face side, b) from the root side, c) from the left side of the HAZ and the fusion line, d) from the right side of the HAZ and the fusion line [own study]



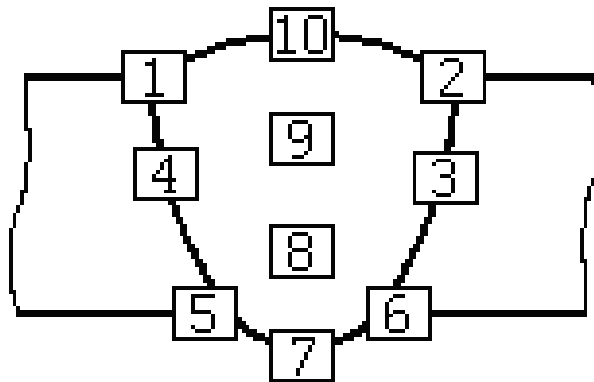
Rys. 12. Zgląd metalograficzny drugiego zestawu próbek, powiększenie 8x, trawienie: Nital, widok spoiny: a) widok 1, b) widok 2 [opracowanie własne]

Fig. 12. Metallographic examination of the second set of samples, magnification 8x, etching: Nital, view of the weld: a) view 1, b) view 2 [own study]

Bazując na normach PN-EN ISO 5817 i PN-EN ISO 6520-1, dokonano oceny jakości wykonanych złączy spawanych. Pierwszy zestaw próbek – ze względu na braki przetopu i wklęsnięcia grani – nie spełnia żadnego poziomu jakości, natomiast drugi zestaw próbek spełnia poziom jakości B wg PN-EN ISO 5817 [7, 8].

Badania mikroskopowe

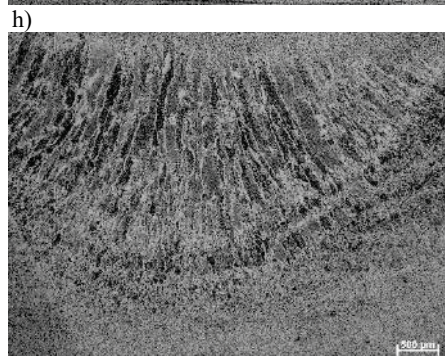
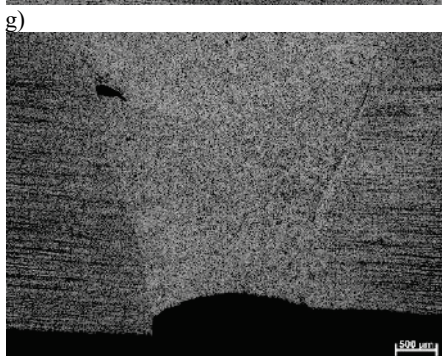
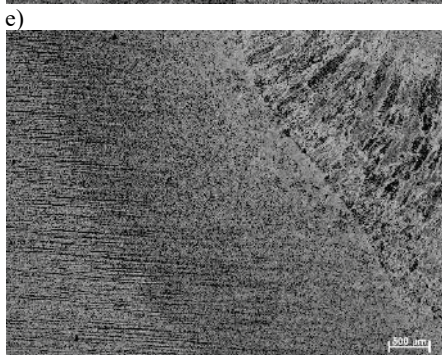
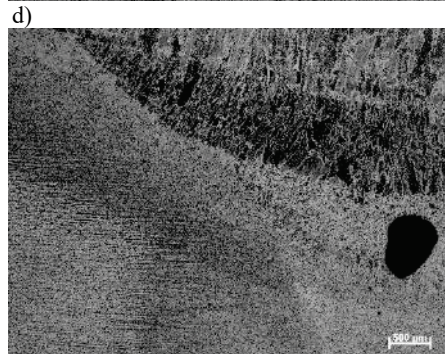
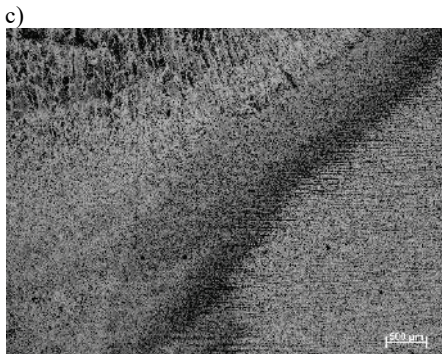
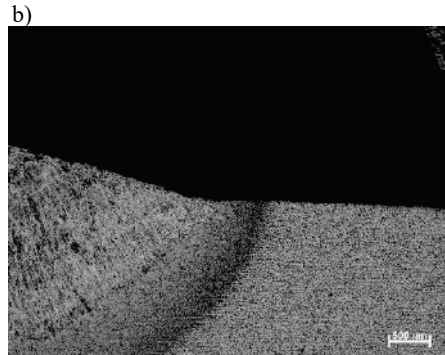
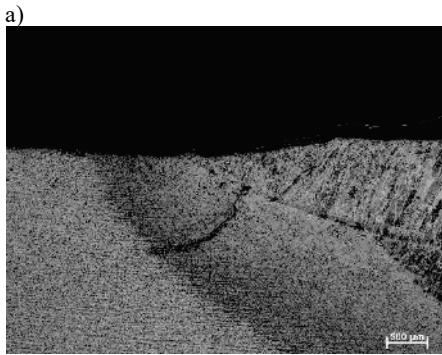
Na rysunku 13 przedstawiono schemat wykonywania obserwacji mikrostruktur na metalograficznym mikroskopie świetlnym Axio Observer firmy Zeiss, przy powiększeniach 25x i 50x.

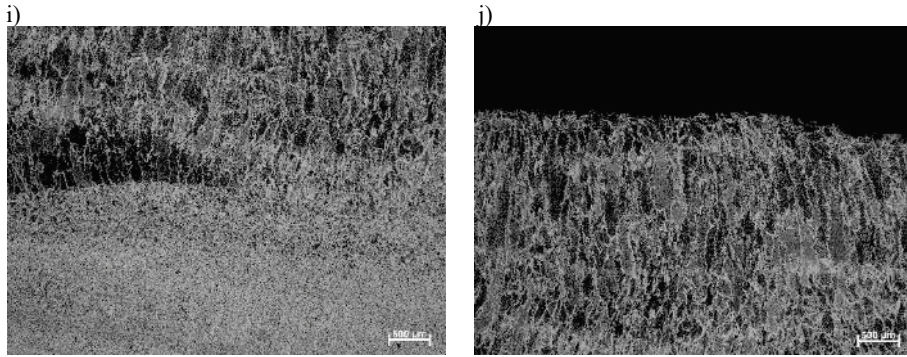


Rys. 13. Schemat wykonywania obserwacji mikrostruktur [opracowanie własne]

Fig. 13. Microstructure observing scheme [own elaboration]

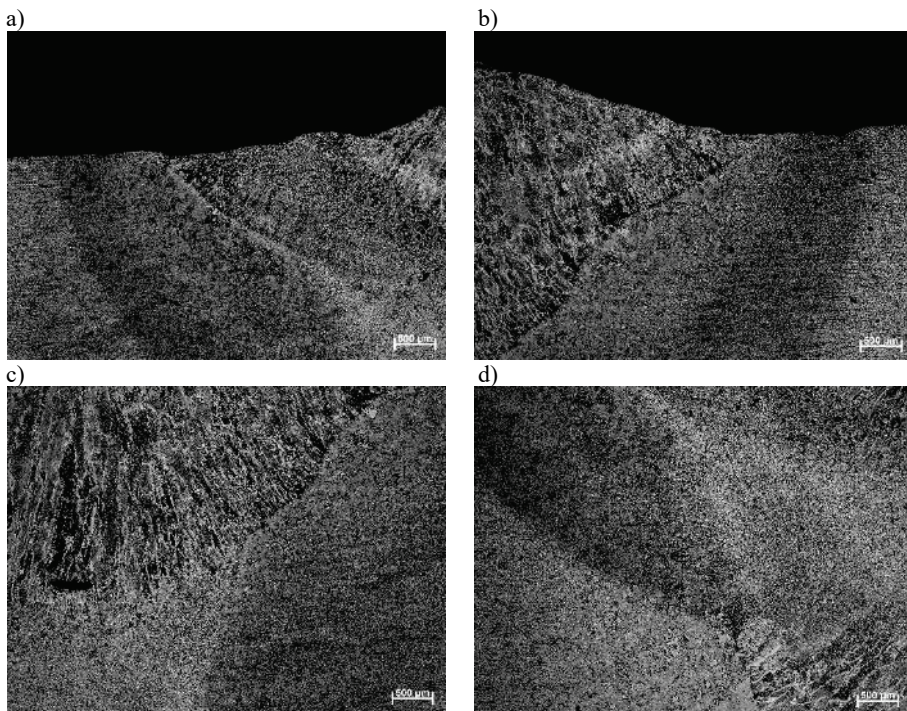
Rysunek 14 przedstawia widok mikrostruktur pierwszego zestawu próbek przy powiększeniu 25x, a rysunek 15 analogicznie widok drugiego zestawu próbek.

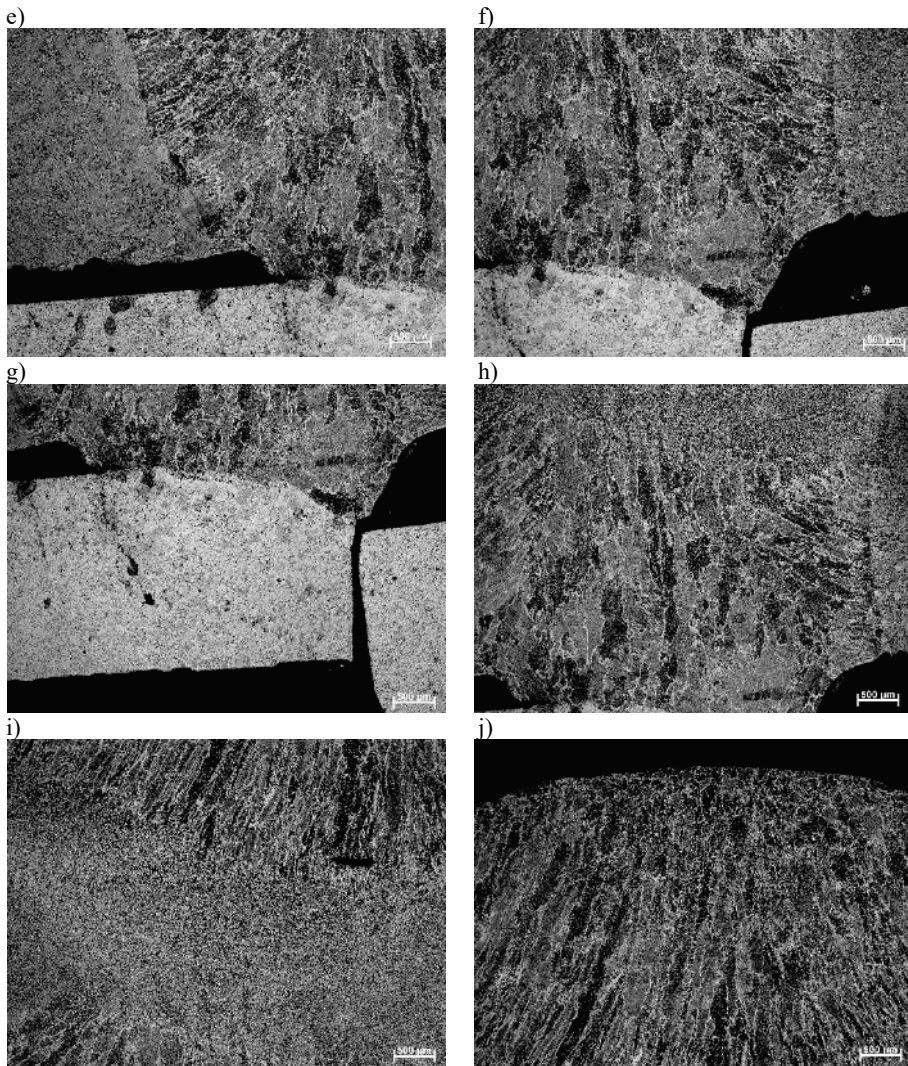




Rys. 14. Mikrostruktury pierwszego zestawu próbek przy powiększeniu 25x według numerów ze schematu rysunku 13: a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 6, g) 7, h) 8, i) 9, j) 10 [opracowanie własne]

Fig. 14. Microstructures of the first set of samples at a magnification of 25x according to the numbers in Figure 13: a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 6, g) 7, h) 8, i) 9, j) 10 [own study]

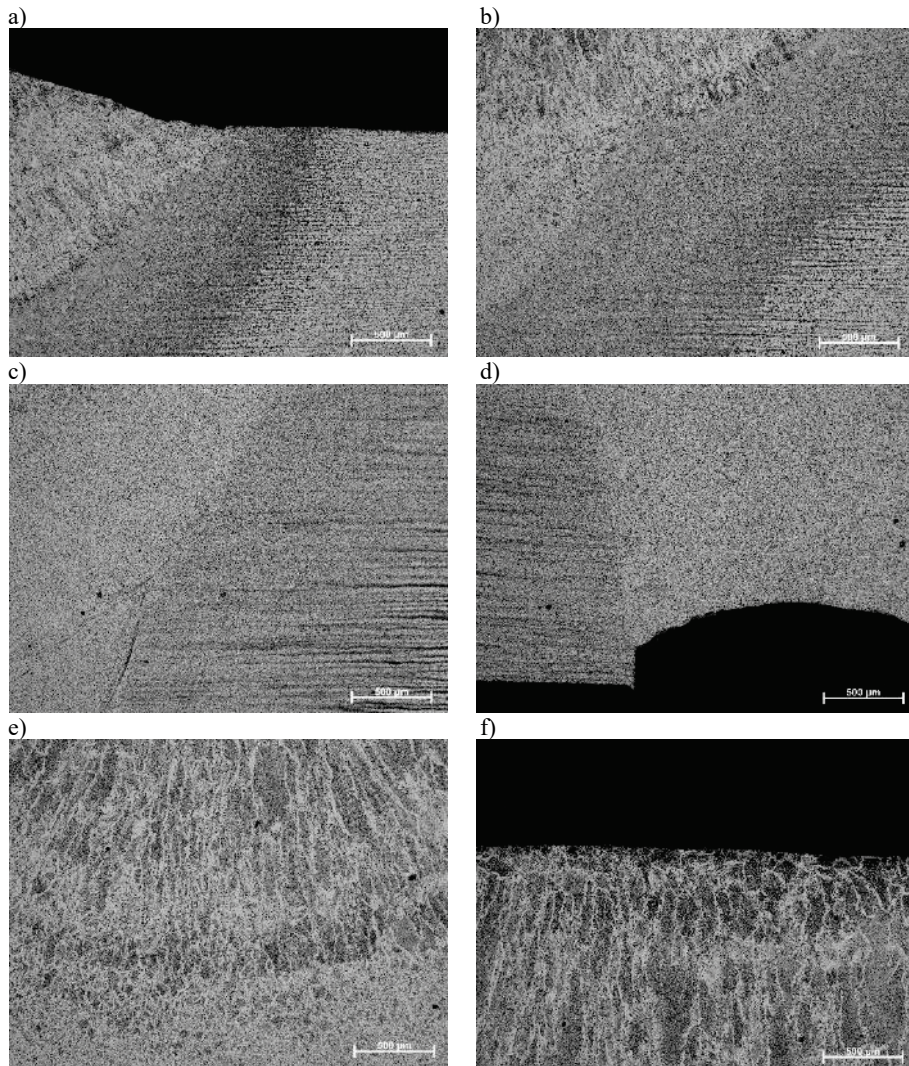




Rys. 15. Mikrostruktury drugiego zestawu próbek przy powiększeniu 25x według numerów ze schematu na rysunku 13: a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 6, g) 7, h) 8, i) 9, j) 10 [opracowanie własne]

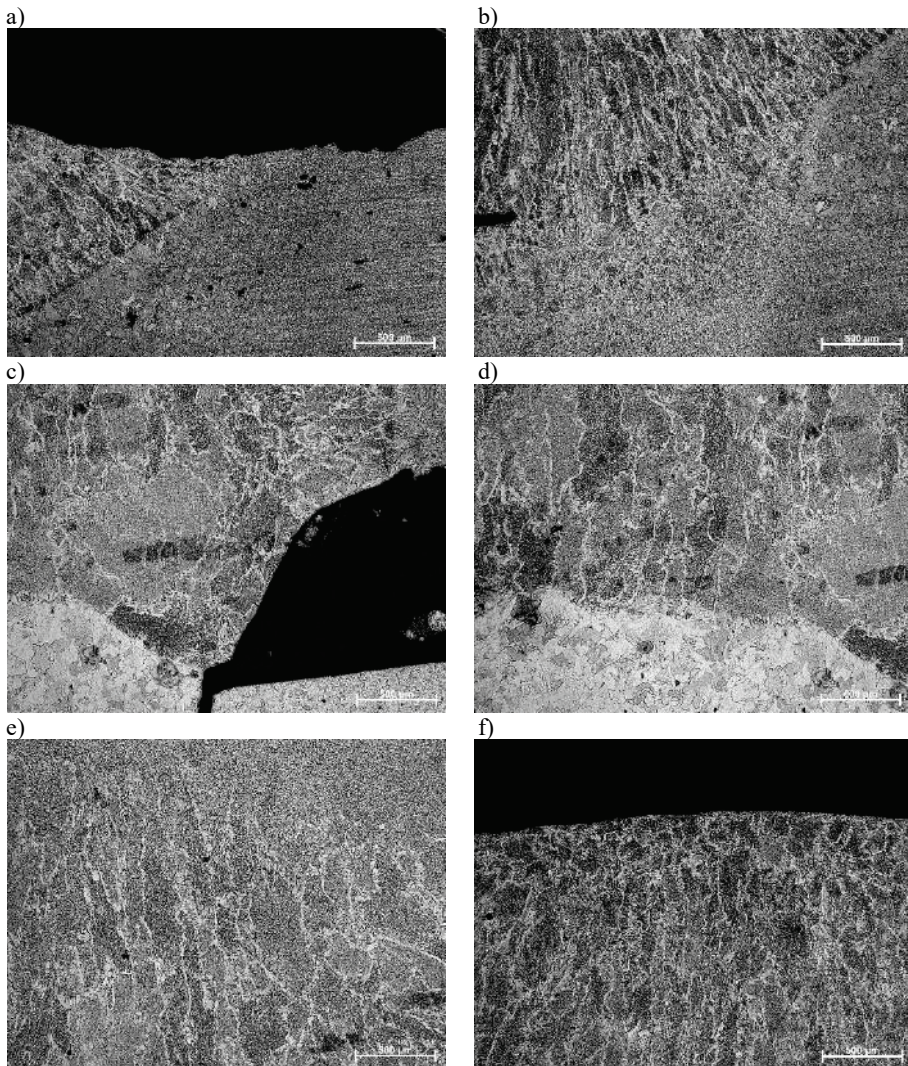
Fig. 15. Microstructures of the second set of samples at a magnification of 25x according to the numbers in Figure 13: a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 6, g) 7, h) 8, i) 9, j) 10 [own study]

Na rysunku 16 pokazano widok wybranych mikrostruktur pierwszego zestawu próbek przy powiększeniu 50x, natomiast na rysunku 17 dla tego samego powiększenia widok wybranych mikrostruktur drugiego zestawu próbek.



Rys. 16. Wybrane mikrostruktury pierwszego zestawu próbek przy powiększeniu 50x według numerów ze schematu na rysunku 13: a) 2, b) 3, c) 6, d) 7, e) 8, f) 10 [opracowanie własne]

Fig. 16. Selected microstructures of the first set of samples at 50x magnification according to the numbers in the Figure 13: a) 2, b) 3, c) 6, d) 7, e) 8, f) 10 [own study]

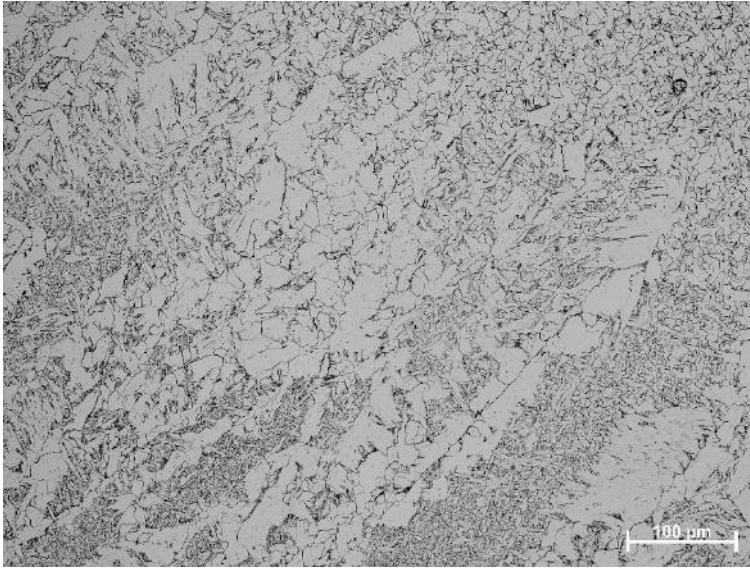


Rys. 17. Wybrane mikrostruktury drugiego zestawu próbek przy powiększeniu 50x według numerów ze schematu na rysunku 13: a) 2, b) 3, c) 6, d) 7, e) 8, f) 10 [opracowanie własne]

Fig. 17. Selected microstructures of the second set of samples at 50x magnification according to the numbers in the Figure 13: a) 2, b) 3, c) 6, d) 7, e) 8, f) 10 [own study]

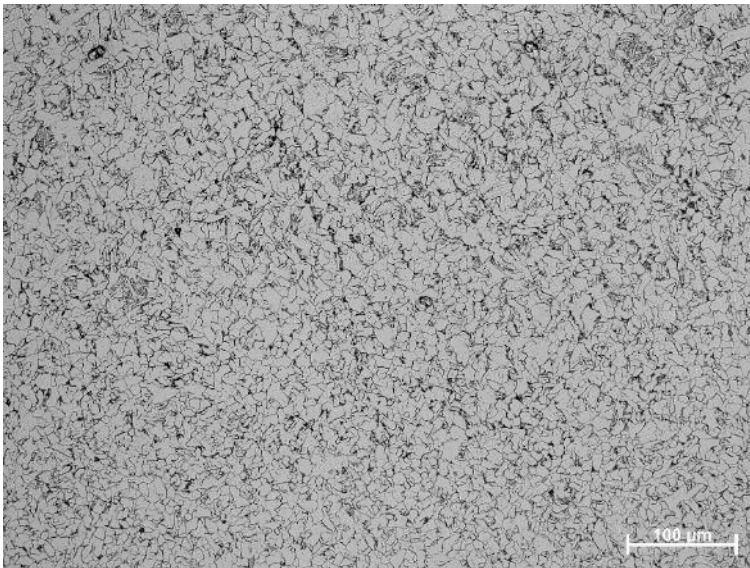
Kolejno na tym samym mikroskopie przeprowadzono obserwacje przy powiększeniach 100x, 200x i 500x.

Rysunki 18, 19 i 20 przedstawiają widoki mikrostruktur pierwszego zestawu próbek przy powiększeniu 200x dla spoiny, strefy wpływu ciepła i materiału rodzimego, podobnie rysunki 21 ÷ 23 odnoszą się do drugiego zestawu próbek.



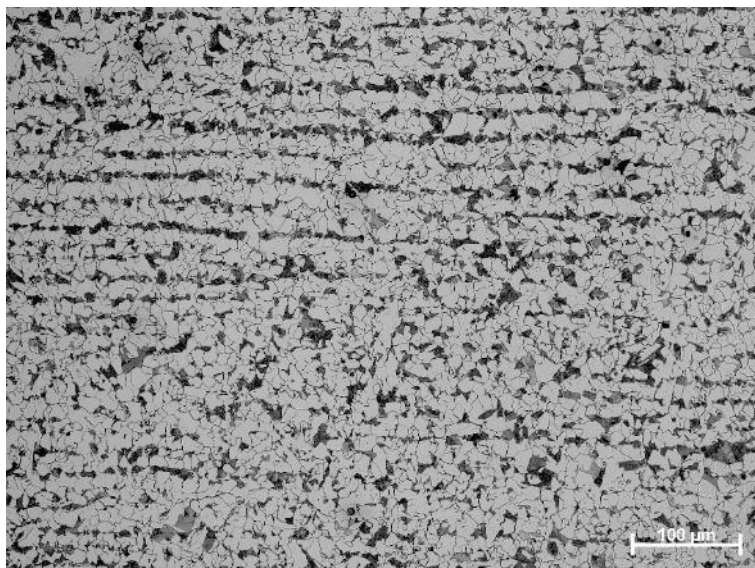
Rys. 18. Widok mikrostruktury spoiny pierwszego zestawu próbek, pow. 200x [opracowanie własne]

Fig. 18. View of the weld microstructures in the first set of samples, magnification 200x [own study]



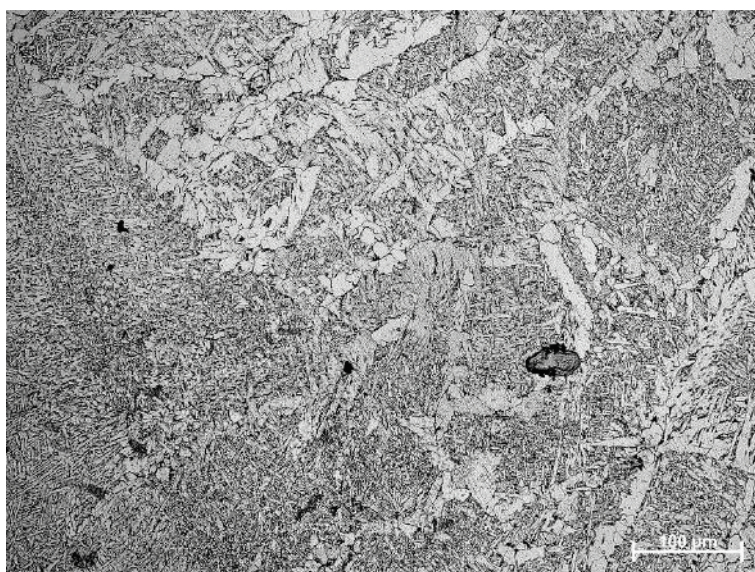
Rys. 19. Widok mikrostruktury strefy wpływu ciepła pierwszego zestawu próbek, pow. 200x [opracowanie własne]

Fig. 19. View of the weld microstructures in the second set of samples, magnification 200x [own study]



Rys. 20. Widok mikrostruktury materiału rodzimego pierwszego zestawu próbek, pow. 200x [opracowanie własne]

Fig. 20. View of the microstructure of the base material of the first set of samples, area 200x [own study]



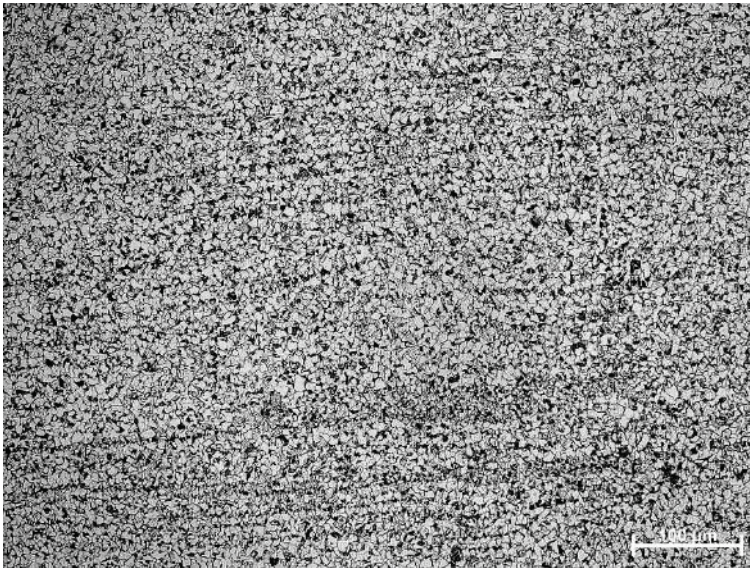
Rys. 21. Widok mikrostruktury spoiny drugiego zestawu próbek, pow. 200x [opracowanie własne]

Fig. 21. View of the microstructure of the weld of the second set of samples, area 200x [own study]



Rys. 22. Widok mikrostruktury spoiny strefy wpływu ciepła zestawu próbek, pow. 200x [opracowanie własne]

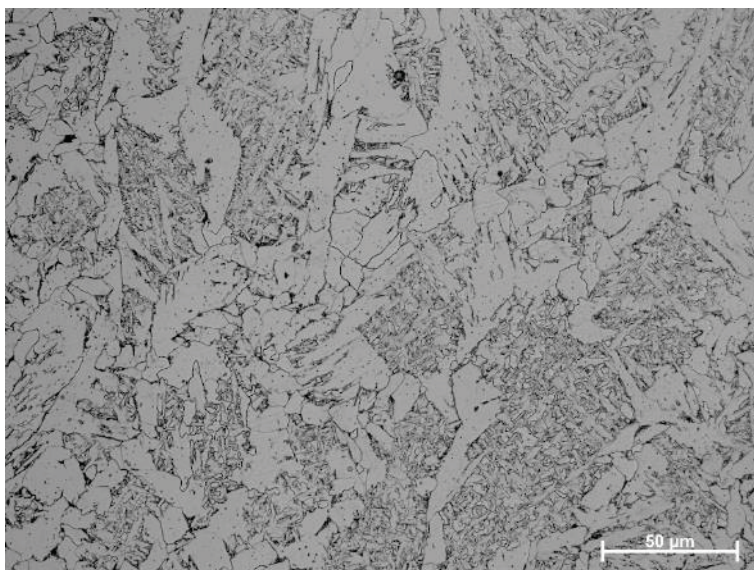
Fig. 22. View of the weld microstructure of the heat affected zone of the sample set, area 200x [own study]



Rys. 23. Widok mikrostruktury materiału rodzimego drugiego zestawu próbek, pow. 200x [opracowanie własne]

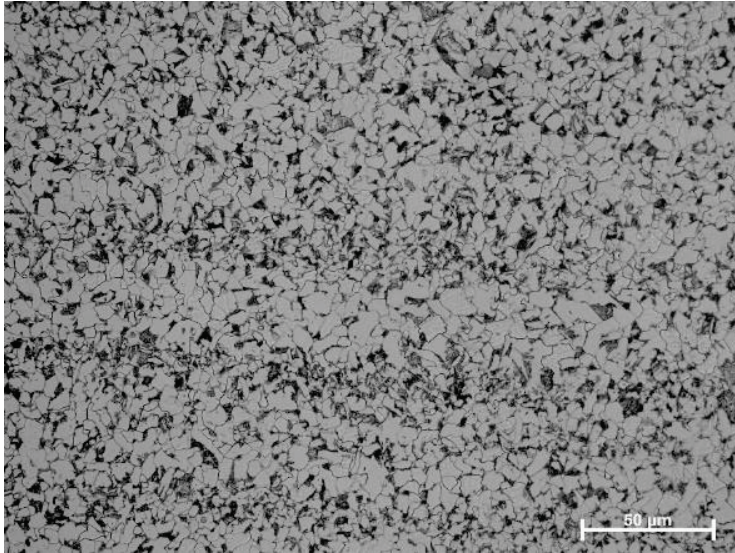
Fig. 23. Parent material microstructure of the second set of samples, area 200x [own study]

Widoki mikrostruktur spoiny, strefy wpływu ciepła i materiału rodzimego powiększone 500x zostały przedstawione dla pierwszego zestawu próbek na rysunkach 24, 25 i 26, a dla drugiego zestawu próbek na rysunkach 27, 28, 29.



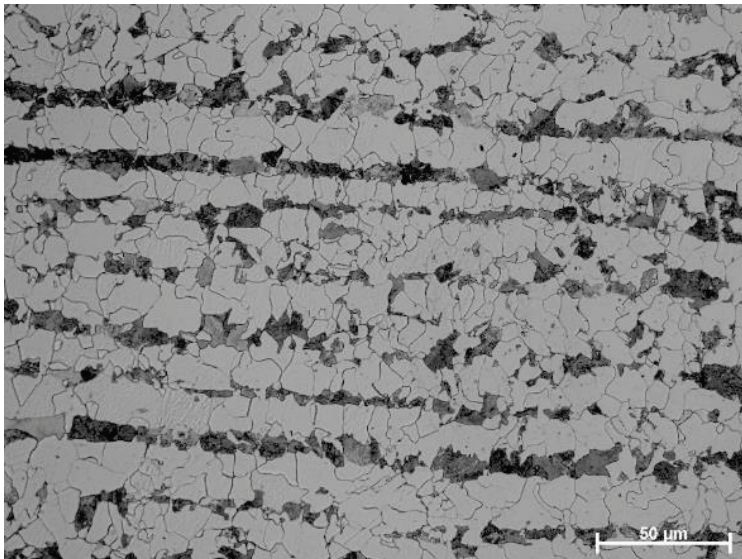
Rys. 24. Mikrostruktura w spoinie pierwszego zestawu próbek. Widoczna struktura grubokrystaliczna z ułożonymi krystalitami w kierunku prostopadłym do linii wtopienia przy materiale rodzimym składającymi się z podziarn ferrytu płytkowego – struktura Widmanstättena, pow. 500x [opracowanie własne]

Fig. 24. Microstructure of the weld of the first set of samples. Visible coarse-crystalline structure with crystallites in the direction perpendicular to the fusion line at the base material consisting of subgrains of lamellar ferrite – Widmanstätten structure, area 500x [own study]



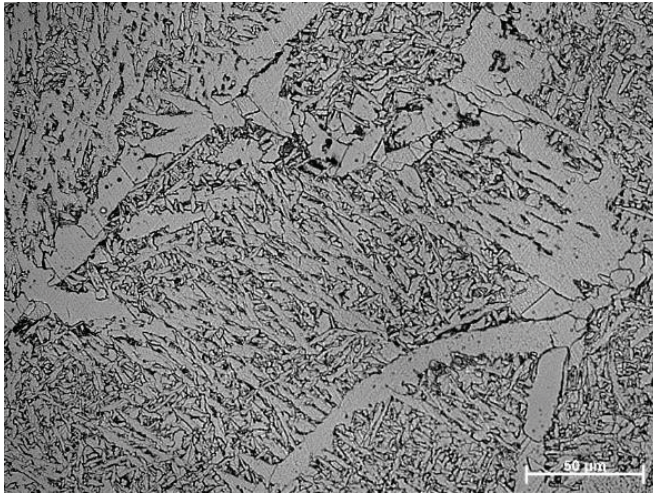
Rys. 25. Mikrostruktura w strefie wpływu ciepła pierwszego zestawu próbek w obszarze normalizowania (powyżej temperatury A3). Widoczna struktura ferrytyczno-perlityczna z równomiernie rozłożonymi ziarnami. Brak pasmowości struktury. Obserwowane rozdrobnienie ziarn w porównaniu z materiałem rodzimym, pow. 500x [opracowanie własne]

Fig. 25. Microstructure of the heat affected zone of the first set of samples in the normalizing region (above the temperature A3). Visible ferritic-pearlitic structure with evenly distributed grains. Observed grain fragmentation compared to the native material, area 500x [own study]



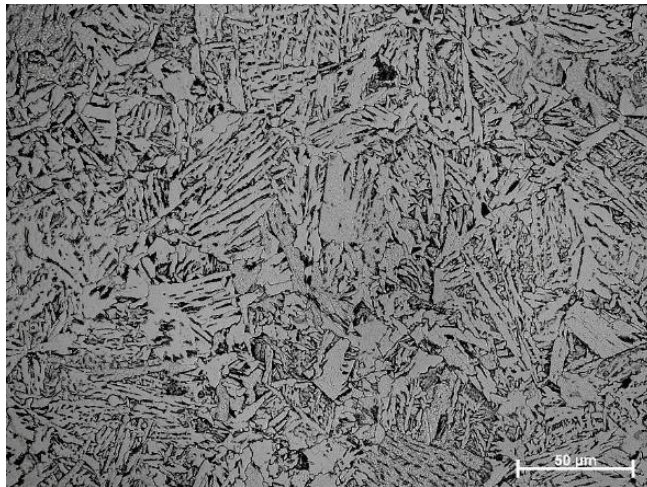
Rys. 26. Mikrostruktura materiału rodzimego pierwszego zestawu próbek, pow. 500x [opracowanie własne]

Fig. 26. Microstructure of the base material of the first set of samples, area 500x [own study]



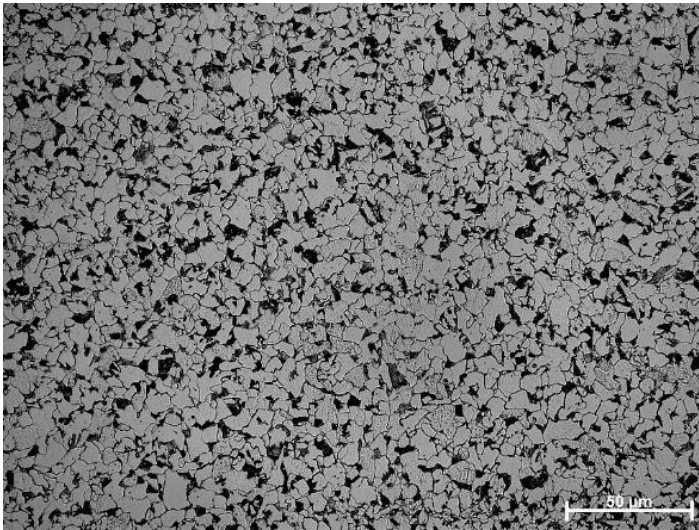
Rys. 27. Mikrostruktura w spoinie drugiego zestawu próbek. Widoczna struktura grubokrystaliczna z ułożonymi krystalitami w kierunku prostopadłym do linii wtopienia przy materiale rodzimym składającymi się z podziarn ferrytu płytkowego – struktura Widmanstättena, pow. 500x [opracowanie własne]

Fig. 27. Microstructure of the weld of the second set of samples. Visible coarse-crystalline structure with crystallites in the direction perpendicular to the fusion line at the base material consisting of subgrains of lamellar ferrite – Widmanstätten structure, area 500x [own study]



Rys. 28. Mikrostruktura w strefie wpływu ciepła drugiego zestawu próbek w obszarze przegrzania. Gruboziarnista struktura byłego austenitu z zarysowanymi granicami ziarn i wewnątrz struktura ferrytu płytkowego – struktura Widmanstättena, pow. 500x [opracowanie własne]

Fig. 28. Microstructure of the heat affected zone of the second set of samples in the superheated region. Coarse-grained structure of the former austenite with grain boundaries and inside the structure of lamellar ferrite – Widmanstätten structure, area 500x [own study]



Rys. 29. Mikrostruktura materiału rodzimego drugiego zestawu próbek, pow. 500x [opracowanie własne]

Fig. 29. Microstructure of the parent material of the second set of samples, area 500x [own study]

Materiał rodzimy w obu przypadkach wykazuje pasmową strukturę ferrytyczno-perlityczną.

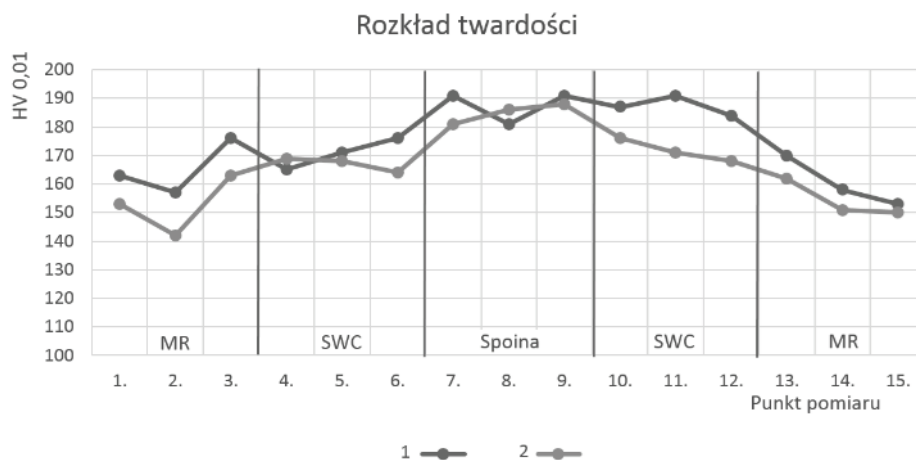
W SWC dla pierwszego zestawu próbek występuje mikrostruktura w obszarze normalizowania (powyżej temperatury A3). Widoczna jest struktura ferrytyczno-perlityczna z równomiernie rozłożonymi ziarnami. Brak pasmowości struktury. Obserwowane rozdrobnienie ziarn w porównaniu z materiałem rodzimym.

Dla drugiego zestawu próbek – mikrostruktura w strefie wpływu ciepła w obszarze przegrzania. Gruboziarnista struktura byłego austenitu z zarysowanymi granicami ziarn i wewnątrz struktura ferrytu płytkowego – struktura Widmanstättena.

W spoinie, w obu przypadkach widoczna jest struktura grubokrystaliczna z ułożonymi krystalitami w kierunku prostopadłym do linii wtopienia przy materiale rodzimym składającymi się z podziarn ferrytu płytkowego – struktura Widmanstättena.

7. Pomiary twardości

Dla obu zestawu próbek wykonano badanie twardości zgodnie z normą PN-EN ISO 9015-1 [10]. Średnie wyniki przedstawiono na rysunku 30.



Rys. 30. Wykres średnich wartości twardości HV0,01: 1 – dla pierwszego i 2 – dla drugiego zestawu próbek [opracowanie własne]

Fig. 30. Graph of average microhardness HV0,1: 1 – for the first and 2 – for the second set of samples [own study]

Biorąc pod uwagę wartości pomiarów twardości, stwierdzono, że pierwszy zestaw próbek wykazuje nieznacznie wyższą twardość, niemniej jednak wszystkie pomiary twardości mieszają się w normie i spełniają kryteria odbioru.

8. Wnioski

Dokonano badań technologii spawania, w tym m.in. sposobów przygotowania złączy do spawania, doboru parametrów spawania, sposobu kontroli temperatury podczas spawania, wykonano odpowiednie badania; została przeprowadzona analiza modelowych próbek rur bez wykladek kompozytowych. Przeprowadzono badania zgodnie z określonym zakresem badań.

Przy spawaniu pierwszego zestawu próbek rur, przygotowując rury bez szczeliny do spawania, nie uzyskano odpowiedniej jakości spoin, stwierdzono braki przetopu oraz wklęsnięcia grani.

Od strony grani rury o większej grubości ścianek nagrzewają się szybciej niż rury o mniejszej grubości ścianek mające stałą podkładkę stalową.

Drugi zestaw próbek od strony podkładki stalowej nagrzewa się do niższych temperatur o ponad 200°C, natomiast wolniej oddaje ciepło.

Zaobserwowano różnice w strukturach stref wpływu ciepła. Wynikające różnice nie mają istotnego wpływu na właściwości wykonanego złącza.

Pierwszy zestaw próbek wykazuje nieznacznie wyższą twardość od drugiego zestawu.

Biorąc pod uwagę powyższe, drugi zestaw próbek spełnia kryteria odbioru jeżeli chodzi o jakość połączeń spawanych, natomiast zastosowane rozwiązanie ze względu na długie czasu stygnięcia, nadal wymaga optymalizacji.

Bibliografia

1. www.takoni.com.pl – dostęp dnia 04.04.2022
2. www.deltamet.pl – dostęp dnia 04.04.2022
3. Polski Komitet Normalizacyjny, Norma PN-EN ISO 4063:2011 Spawanie i procesy pokrewne – Nazwy i numery procesów
4. Polski Komitet Normalizacyjny, Norma PN-EN ISO 2560:2021-03 Materiały dodatkowe do spawania – Elektrody otulone do ręcznego spawania łukowego stali niestopowych i drobnoziarnistych – Klasyfikacja
5. Karta produktu BASOWELD 50
6. Polski Komitet Normalizacyjny, Norma PN-EN 60584-1:2014-04 Termoelementy – Część 1: Specyfikacje i tolerancje EMF
7. Polski Komitet Normalizacyjny, Norma PN-EN ISO 17639:2013-12 Badania niszczące spawanych złączy metali – Badania makroskopowe i mikroskopowe złączy spawanych
8. Polski Komitet Normalizacyjny, Norma PN-EN ISO 9015-1:2011 Badania niszczące złączy spawanych metali – Badanie twardości – Część 1: Badanie twardości złączy spawanych łukowo

WPLYW SPOSOBU SPAWANIA NA ROZKŁAD TEMPERATUR SPAWANYCH RUR STALOWYCH Z WYKŁADKAMI KOMPOZYTOWYMI

Streszczenie

Artykuł przedstawia wyniki badań spawania rur stalowych z wykładkami kompozytowymi. Występuje porównanie różnych typów próbek do spawania zawierających dwa różne sposoby odprowadzenia ciepła spawania. Przedstawiono wyniki pomiarów temperatur podczas spawania, badań makroskopowych i mikroskopowych, pomiarów twardości. Podsumowano, które rozwiązanie spełnia kryteria jakościowe wykonania spoin, natomiast w dalszym ciągu wymagana jest optymalizacja rozwiązania.

Słowa kluczowe: spawanie rur stalowych z wykładkami kompozytowymi, spawanie rur, technologia spawania rur, rozkład temperatur podczas spawania.

INFLUENCE OF WELDING METHOD ON THE TEMPERATURE DISTRIBUTION OF WELDED STEEL PIPES WITH COMPOSITE LINING

Abstract

This article presents the results of welding tests on steel pipes with composite liners. There is a comparison of different types of welding specimens containing two different methods of welding heat removal. The results of temperature measurements during welding, macroscopic and microscopic examinations and hardness measurements are presented. It is summarised which solution meets the quality criteria for welds, while optimisation of the solution is still required.

Keywords: welding of steel pipes with composite lining, welding of pipes, pipe welding technology, temperature distribution during welding.

Justyna WIĘCŁAWIK¹

REAKCJA DIMERYZACJI KWASU LEWULINOWEGO WOBEC KWASOWYCH KATALIZATORÓW

1. Wprowadzenie

Wraz ze zmniejszeniem zasobów energii kopalnianej, nowoczesne strategie rozwoju skupiają się na zasobach biomasy jako unikalnego i odnawialnego źródła energii. Z biomasy można wytwarzać różne cenne cząsteczki. Zastępowanie produktów petrochemicznych przez odnawialne chemikalia oparte na węglu pochodzącym z biomasy, przez selektywne przygotowywanie chemikaliów z łańcuchami węglowymi zawierającymi więcej niż sześć atomów węgla wciąż stanowi ogromne wyzwanie [1, 2].

Celuloza jest głównym składnikiem strukturalnym roślin zielonych i wielu form glonów. Zaradne wykorzystanie tego bogatego w węglowodany polimeru jest głównym wyzwaniem w osiągnięciu gospodarki opartej na odnawialnym węglu. Strukturalna złożoność materii roślinnej spowodowana wiązaniami wodorowymi i ciasnym upakowaniem ligniny powoduje oporność celulozowych materiałów roślinnych. Istnieją jednak katalizatory, które w wysokiej temperaturze i ciśnieniu mogą być stosowane do depolimeryzacji celulozy i dalszych przemianach cukrów w celu wytworzenia użytecznych przemysłowo chemikaliów wsadowych [3]. Monosacharydy wytwarzane w hydrolizie biomasy celulozowej mogą ulegać dehydratacji do 5-hydroksymetylofuranu w warunkach katalizy kwasowej. Następnie rehydratacja tego furanu C6 w wodnym środowisku kwasowym może prowadzić do bardziej stabilnego ketokwasu C5, powszechnie znanego kwasem lewulinowym (LA) z utratą jednego węgla w postaci kwasu mrówkowego [4, 5].

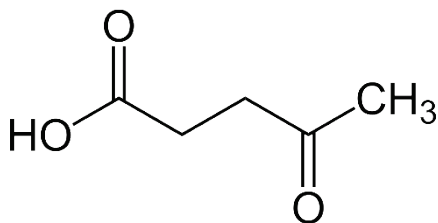
¹ Justyna.Wieclawik@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rch5/>.

2. Kwas lewulinowy

Kwas lewulinowy w skrócie LA, to kwas 4-oksowalerianowy, który jest organicznym związkiem chemicznym należącym do grupy ketokwasów karboksylowych. Głównym źródłem kwasu lewulinowego jest przeróbka polisacharydów pochodzących z biomasy [6]. Kwas lewulinowy stanowi bardzo cenny półprodukt, który wykorzystywany jest do produkcji innych użytecznych związków chemicznych, takich jak [7-9]:

- lewuliniany (metylu, etylu, butylu)
- komponenty oleju napędowego (γ -walerolakton i metylotetrahydrofuran)
- biodegradowalne herbicydy (kwas 5-aminolewulinowy)
- zamiennik bisfenolu A (kwas difenylowy)
- kwas butanodioowy

Na poniższym rysunku przedstawiono wzór strukturalny kwasu lewulinowego.



Rys. 1. Wzór strukturalny kwasu lewulinowego [opracowanie własne]

Fig. 1. Structural formula of levulinic acid [own study]

Przemysłowa produkcja kwasu lewulinowego

Kwas lewulinowy produkowany jest na skalę przemysłową z biomasy, a dokładniej z wytworzonych w rezultacie kwasowej hydrolizy ligninocelulozy grupy związków zwanych heksozami, proces ten nosi nazwę Biofine. Ogółem do najczęściej stosowanych katalizatorów procesu przeróbki odpadów celulozowych zaliczyć można takie kwasy mineralne jak kwas: siarkowy(VI), fosforowy(V) lub chlorowodorowy [10, 11].

Pierwszy etap produkcji stanowi rozdrobnienie surowca do rozmiaru cząstek 0,5-1,0 cm, tak aby zapewnić efektywną hydrolizę materiału do cukrów prostych w kolejnym kroku polegającym na hydrolizie do półproduktów rozpuszczalnych w środowisku procesowym (np. hydroksymetylofurfuralu). Wspomniana hydroliza prowadzona jest w roztworze kwasu siarkowego (w ilości 1,5-3,0% masowych w odniesieniu do surowca), w reaktorze z przepływem tłokowym w temperaturze 210-220°C i pod ciśnieniem 25 barów, a czas reakcji wynosi 12 s. Następny etap obejmuje hydrolizę półproduktów z poprzedniego etapu w reaktorze ze zwrotnym mieszaniem. Tu temperatura wynosi 190-200°C, któremu towarzyszy ciśnienie 14 barów, a reakcja prowadzona jest przez 14 minut. Ten etap prowadzi do powstania mieszaniny kwasu lewulinowego i innych produktów ubocznych tego procesu. Otrzymana mieszanina trafia do

separatora grawitacyjnego oraz kolejno do kolumny odwadniającej. Kwas lewulinowy oddzielany jest pod zmniejszonym ciśnieniem i ma czystość 98%. Katalizator jest wydzielany i regenerowany, a następnie zawracany do pierwszego węzła produkcyjnego. Praktyczna wydajność tego procesu oscyluje pomiędzy 70-80% wydajności maksymalnej procesu, czyli 71,6% masowych [12, 13].

3. Dimeryzacja kwasu lewulinowego

Biorąc pod uwagę, że większość związków chemicznych pochodzących z biomasy to małe cząsteczki (związki C5-C6), dalsze przekształcanie ich w większe cząsteczki przez tworzenie wiązań C-C zwiększa zakres wykorzystania biomasy. Chociaż wiele wysiłków poświęcono przekształceniu biomasy przez uwodornienie, utlenianie i procesy katalizowane kwasem, znaczną uwagę zwrócono również na konwersję biomasy poprzez tworzenie wiązań C-C [14]. Obecnie badania nad tworzeniem wiązań C-C koncentrują się na reakcji 5-hydroksymetylofurfural (5-HMF) i acetonu [15], 5-HMF i kwasu lewulinowego [16] oraz furfuralu i LA [17]. Reakcje kondensacji aldolowej są uważane za jedne z najbardziej interesujących reakcji tworzenia wiązań C-C między tymi cząsteczkami przeróbki biomasy [18, 19]. Mimo istnienia innych alternatyw takich jak m.in. kondensacja Claisena, Knoevenagela, Guerbeta lub procesy biologiczne [20-23]. Aldolizację wyróżniają stosowane łagodne warunki reakcji (zwykle ciśnienie otoczenia i temperatura poniżej 450 K) oraz ogromna ilość potencjalnych surowców bezpośrednio pozyskiwanych z biomasy (furfural, 5-HMF, aceton, cyklopentanon itp.), z dwoma alternatywnymi mechanizmami sprzęgania (za pośrednictwem enolowego lub enolowego produktu pośredniego, w zależności od zastosowania odpowiednio katalizatorów kwasowych lub zasadowych) [24-26].

Obecna w cząsteczce kwasu lewulinowego grupa karboksylowa odpowiada za wiele możliwych transformacji, jakim może ulegać ten związek. Natomiast obecność grupy karbonylowej odpowiada za aktywność w takich reakcjach jak kondensacja aldolowa, która w przypadku reakcji pomiędzy dwoma molekułami kwasu lewulinowego stanowi reakcję jego dimeryzacji. Reakcja ta pozwala uzyskać rodzinę związków C10 o obiecujących zastosowaniach, takich jak dodatki do paliw, prekursorzy paliwa lotniczego, surfaktanty, smary lub prekursorzy farmaceutyczne. Natomiast powstające ubocznie trimery i tetramery LA, są bardziej odpowiednie do otrzymywania oleju napędowego niż paliw lotniczych [27, 28].

Reakcja dimeryzacji kwasu lewulinowego może być prowadzona bezrozpuszczalnikowo z wykorzystaniem łatwo dostępnych i stosunkowo niedrogich, handlowych zeolitów kwasowych. Podczas tego procesu stosuje się zeolity typu n-ZSM5, H-USY, H-Beta 12.5, H-Beta 19, H-Beta 75 lub

H-Beta 180. Spośród przytoczonych materiałów najlepsze wyniki są osiągnięte podczas prowadzenia reakcji na H-Beta 19, dzięki czemu możliwa jest do osiągnięcia wysoka konwersja kwasu lewulinowego na poziomie 79% oraz prawie całkowita selektywność produktów (>98%). Proces prowadzony jest w temperaturze 148°C przez 24 godziny i przy załadowaniu katalizatorem na poziomie 0,17 g. Katalizator umożliwia 3-krotne przeprowadzenie procesu na tym samym złożu katalitycznym, bez spadku wydajności reakcji [29].

Kolejnym wariantem przeprowadzenia kondensacji kwasu lewulinowego jest wykorzystanie mezostrukturalnej krzemionki funkcjonalizowanej kwasem propylosulfonowym i kwasem arenosulfonowym (Pr-SBA-15 i Ar-SBA-15) jako katalizatorów. Reakcja prowadzona w temperaturze 145°C przez 24 godziny umożliwia osiągnięcie 61% konwersji LA oraz wydajności dimeryzacji 58%. Po 3 cyklach reakcyjnych katalizator należy zregenerować ze względu na utratę aktywności, przez przemycie roztworem 0,05 M HCl w etanolu, utrzymując w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 4 godziny. Wydajność katalityczna zostaje wówczas znacząco przywrócona, z 32% wydajności do 47% [30].

Zastosowanie w roli katalizatora materiałów takich jak żywice jonowymienne lub stałe nośniki modyfikowane grupami sulfonowymi umożliwiają również przeprowadzenie dimeryzacji LA, tak samo jak różnego rodzaju roztwory kwasów organicznych i mineralnych, co również umożliwia wytworzenie produktów z zadowalającymi rezultatami. Proces prowadzi się wtedy w temperaturze 130°C przez 4,5-6 godzin [31, 32].

Zestawienie wyników reakcji prowadzonych w obecności opisanych katalizatorów przedstawia poniższa tabela (1).

Tabela 1

Rezultaty reakcji dimeryzacji w zależności
od zastosowanego katalizatora

Katalizator	Konwersja LA	Wydajność dimerów
H-Beta 19	79,0%	77,0%
n-ZSM5	13,0%	13,0%
H-USY	12,0%	9,0%
Pr-SBA-15	61,1%	58,4%
Amberlyst-15	45,0%	43,0%
SiO ₂ -SO ₃ H	60,0%	56,0%
Dowex 50WX8	45,0%	37,0%
Carbon-SO ₃ H	20,0%	15,0%
TiO ₂ -SO ₃ H	2,0%	2,0%
Al ₂ O ₃ -SO ₃ H	2,0%	2,0%
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ -SO ₃ H	42,0%	32,0%

cd. tabeli 1

ZnCl ₂ (20 mol%)	45,4%	29,6%
ZnCl ₂ (15 mol%) + kwas trichlorooctowy (5 mol%)	59,7%	42,6%
ZnCl ₂ (15 mol%) + HCl (5 mol%)	47,8%	31,0%
SnCl ₄ (15 mol%) + kwas trichlorooctowy (5 mol%)	60,5%	24,4%
ZnCl ₂ (15 mol%) + H ₂ SO ₄ (15 mol%)	62,5%	30,4%
H ₂ SO ₄ (20 mol%)	84,3%	18,8%

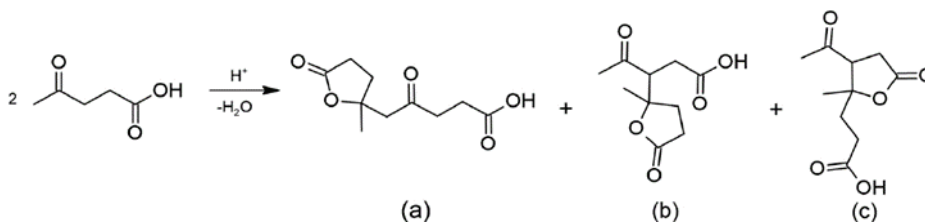
Źródło: [opracowanie własne]

4. Analiza procesu kondensacji kwasu lewulinowego

Dimeryzacja kwasu lewulinowego jest reakcją trudną do kontrolowania i może prowadzić do wielu licznych produktów ubocznych, dlatego też ciągle poszukiwane są efektywniejsze katalizatory umożliwiające prowadzenie tej reakcji w sposób bardziej kontrolowany. Analiza powstających związków chemicznych jest kluczowa w celu dobrania odpowiedniego sposobu oczyszczania produktów i umożliwienia ich dalszej przeróbki.

Katalizowana kwasem aldolowa kondensacja kwasu lewulinowego daje następujące główne produkty dimeryzacji, zaprezentowane na rysunku 2 i oznaczone następująco:

- (a) kwas tetrahydro-2-metylo-5, γ -diokso-2-furanpentanowy
- (b) kwas 3-(2-metylo-5-oksotetrahydrofuran-2-yllo)-4-oksopentanowy
- (c) kwas 3-acetylo-2-metylotetrahydro-5-okso-2-furanopropanowy



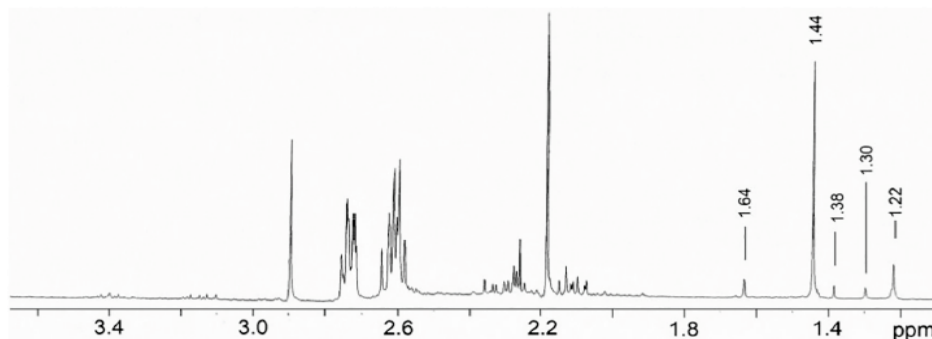
Rys. 2. Schemat reakcji dimeryzacji kwasu lewulinowego [31]

Fig. 2. Scheme of the LA dimerization reaction [31]

Wszystkie te trzy związki C10 są interesujące jako prekursorzy do produkcji biopaliwa do silników odrzutowych, które można otrzymać po ich następującej reakcji hydrodeoksygenacji. Dlatego w literaturze często są one łączone jako „produkty dimeryzacji” lub „dimery” w celu uproszczenia [29-31].

Konwersja kwasu lewulinowego określana jest na podstawie analizy chromatograficznej, konkretnie chromatografii gazowej, stosując metodę dodatku wzorca wewnętrznego w celu określenia na jego podstawie proporcjonalności pól powierzchni sygnałów pochodzących od wzorca w odniesieniu do substratu i przeliczeniu danych pól powierzchni na wartość przereagowania surowca.

Powstałe produkty zidentyfikowano przez porównanie widm NMR mieszaniny reakcyjnej z opublikowanymi danymi NMR na rysunku 3 dla konwersji do estrów metylowych, a następnie analizę GC-MS oraz badanie obliczeniowe polegające na obliczeniu względnych energii zoptymalizowanych struktur wszystkich możliwych produkty. Sygnały metylowe o wysokim polu poniżej 1,8 ppm są spowodowane grupami metylowymi produktów dimeryzacji kwasu lewulinowego. Pik przy 1,44 ppm pochodzi od grupy metylowej przyłączonej do C2 pierścienia laktonowego głównego produktu kwasu tetrahydro-2-metylo-5, γ -diokso-2-furanpentanowego (a). Cztery mniejsze sygnały przy 1,22, 1,30, 1,38 i 1,64 ppm pochodzą z mniejszych produktów; grupy metylowe par diastereomerycznych produktów: kwasu 3-(2-metylo-5-okso-tetrahydrofuran-2-yl)-4-okso-pentanowego (c) i kwasu 3-acetylo-2-metylotetrahydro-5-okso-2-furanopropanowego (b). Skład produktu wskazujący stosunek głównego produktu do wszystkich produktów drugorzędnych [a: (b+c)] można określić przez całkowanie tych sygnałów metylowych w widmach ^1H NMR [31].



Rys. 3. Widmo ^1H NMR mieszaniny produktów dimeryzacji kwasu lewulinowego poddanych estryfikacji metanolem [31]

Fig. 3. ^1H NMR spectrum of the mixture of LA dimerization products subjected to esterification with methanol [31]

Oczyszczanie produktów dimeryzacji kwasu lewulinowego

Otrzymane w wyniku reakcji kondensacji kwasu lewulinowego dimery trzeba wydzielić z mieszaniny poreakcyjnej oraz oczyścić. W przypadku katalizatorów heterogenicznych stałe złożone katalizatora należy odsączyć, natomiast w przypadku katalizatorów homogenicznych stosuje się technikę ekstrakcji rozpuszczalnikowej mieszaniną wody i octanu etylu. Następnie produkty rozpuszczone w octanie etylu rozdziela się metodą chromatografii cieczowej kolumnowej. Fazę stacjonarną stanowi żel krzemionkowy (48~75 μm), a eluent stanowi mieszanina składająca się z 5% octanu etylu, 40% eteru naftowego i 5% kwasu mrówkowego. Skuteczność opisaney metodyki wydzielania i oczyszczania dimerów potwierdzają badania strukturalne ^1H i ^{13}C NMR oraz FT-IR [31].

5. Podsumowanie

W ostatnich latach wiele uwagi poświęcono przetwarzaniu biomasy w wysokowartościowe produkty i paliwa płynne. Kwas lewulinowy produkowany na skalę przemysłową z biomasy jest obecnie uważany za jedną z najbardziej obiecujących cząsteczek. Rosnące zapotrzebowanie świata na energię, paliwa i chemikalia powoduje, że coraz większe nadzieje pokładane są w niekonwencjonalnych i odnawialnych surowcach. Biorefineria staje się koncepcją, na której swoją uwagę skupia nie tylko Unia Europejska, ale cały świat, co niesie ze sobą duże nakłady finansowe na rozwój w kierunku adaptacji części rozwiązań proponowanych przez naukę. Zaprojektowanie procesów przeróbki biomasy i ich następczych transformacji chemicznych, tak aby były wydajne, selektywne, przyjazne środowisku naturalnemu i ekonomicznie jest uzasadnione oraz niezbędne wobec zmniejszających się zasobów surowców nieodnawialnych.

Bibliografia

1. Hilali S., Fabiano-Tixier A.S., Ruiz Z., Hejjaj Al., Nouh F.A., Idlimam A., Bily A., Mandi L., Chemat F.: Green extraction of essential oils, polyphenols and pectins from orange peel employing solar energy: toward a zero-waste biorefinery, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, 7, 11815-11822.
2. Han X., Guo Y., Liu X., Xia Q., Wang Y.: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into hydrocarbons: A mini review, *Catal. Today*, 2019, 319, 2-13.

3. Van de Vyver S., Geboers J., Jacobs P.A., Sels B.F.: Recent advances in the catalytic conversion of cellulose, *ChemCatChem*, 2011, 3, 82-94.
4. Rackemann D.W., Doherty W.O.: The conversion of lignocellulosics to levulinic acid, *Biofuels Bioprod. Bioref.*, 2011, 5, 198-214.
5. Kang S., Fu J., Zhang G.: From lignocellulosic biomass to levulinic acid: a review on acid-catalyzed hydrolysis, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2018, 94, 340-362.
6. Petersen G.R., Bozell J.J.: Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates – the US Department of Energy’s “Top 10” revisited, *Green Chemistry*, 2010, 539-554.
7. Bozell J.J., Moens L., Elliott D.C., Wang Y., Neuenschwander G.G., Fitzpatrick S.W., Bilski R.J., Jarnefeld J.L.: Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. *Resources, Conservation and Recycling*, 2000, 28, 227-239.
8. Jenkins R.W., Munro M., Nash S., Chuck Ch.J.: Potential renewable oxygenated biofuels for the aviation and road transport sectors, *Fuel*, 2013, 103, 593-599.
9. Hayes D.J., Ross J., Hayes M.H.B., Fitzpatrick S.: The Biofine Process: production of levulinic acid, furfural and formic acid from lignocellulosic feedstocks, *Biorefineries: industrial processes and products*. Wiley, Weinheim, 2006, 139-159.
10. Qi F., Milford A.H.: Experimental studies for levulinic acid production from whole kernel grain sorghum. *Bioresource Technology*, 2002, 81, 187-192.
11. Tarabanko V.E., Chernyak M.Yu., Aralova S.V., Kuznetsov B.N.: Kinetics of levulinic acid formation from carbohydrates at moderate temperatures. *Reaction kinetics and catalysis letters*, 2012, 75, 117-126.
12. Hayes D.J., Ross J., Hayes M.H.B., Fitzpatrick S.: The Biofine Process: production of levulinic acid, furfural and formic acid from lignocellulosic feedstocks, *Biorefineries: industrial processes and products*. Wiley, Weinheim, 2006, 139-159.
13. Fitzpatrick S.W.: US5608105 A, Production of levulinic acid from carbohydrate-containing materials, 1997.
14. Van de Vyver S., Geboers J., Helsen,S., Yu F., Thomas J., Smet M., Dehaen W., Sels B.F.: Thiol-promoted catalytic synthesis of diphenolic acid with sulfonated hyperbranched poly(arylene oxindole)s, *Chem. Commun.*, 2012, 48 (29), 3497-3499.
15. Cueto J., Faba L., Díaz E., Ordóñez S.: Performance of basic mixed oxides for aqueous-phase 5-hydroxymethylfurfural-acetone aldol condensation, *Appl. Catal. B*, 2017, 201, 221-231.
16. Amarasekara A.S., Singh T.B., Larkin E., Hasan M.A., Fan H.-J.: NaOH catalyzed condensation reactions between levulinic acid and biomass derived furan-aldehydes in water, *Ind. Crops Prod.*, 2015, 65, 546-549.

17. Liang, G., Wang, A., Zhao, X., Lei, N., Zhang, T.: Selective aldol condensation of biomass-derived levulinic acid and furfural in aqueous-phase over MgO and ZnO, *Green Chem.*, 2016, 18 (11), 3430-3438.
18. Malkar R.S., Daly H., Hardacre C., Yadav G.D.: Aldol condensation of 5-hydroxymethylfurfural to fuel precursors over novel aluminum exchanged-DTP@ZIF-8, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, 7, 16215-16224.
19. Silks L., Gordon J., Wu R., Hanson S.K.: Process for preparation of furan derivatives by carbon chain extension through aldol reaction. WO2011022042A1, 2011.
20. Yadav G.D., Yadav A.R.: Novelty of Claisen-Schmidt condensation of biomass derived furfural with acetophenone over solid super base catalyst, *RSC Adv.*, 2014, 4, 63772.
21. Rapeyko A., Arias K.S., Climent M.J., Corma A., Iborra S.: Polymers from biomass: one pot two-step synthesis of furilydenepropanenitrile derivatives with MIL-100(Fe) catalyst, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, 7, 3008.
22. Siewert R., Zaitsau D.H., Emelyanenko V.N., Verevkin S.P.: Biomass valorization: thermodynamics of the Guerbet condensation reaction, *J. Chem. Eng. Data*, 2019, 64, 4904.
23. Gordon J.C., Silks L.A., Sutton A.D., Wu R., Schalf M., Waldie F., West R., Collias D.I.: Compounds and methods for the production of long chain hydrocarbons from biological sources. WO2013040311A1, 2013.
24. Cueto J., Faba L., Díaz E., Ordóñez S.: Performance of basic mixed oxides for aqueous-phase 5-hydroxymethylfurfural-acetone aldol condensation, *Appl. Catal. B*, 2017, 201, 221.
25. Xu J., Li L., Li G., Wang A., Cong Y., Wang X., Li N.: Synthesis of renewable C8-C10 alkanes with angelica lactone and furfural from carbohydrates, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, 6, 6126.
26. Kikhtyanin O., Kubicka D., Cejka J.: Toward understanding of the role of Lewis acidity in aldol condensation of acetone and furfural using MOF and zeolite catalyst, *Catal. Today*, 2015, 243, 158.
27. Faba L., Díaz E., Ordóñez S.: Base-catalyzed condensation of levulinic acid: a new biorefinery upgrading approach, *ChemCatChem*, 2016, 8, 1490.
28. Amarasekara A.S., Ha U., Fonari M.S., Bejagam S.N.: Margetic, D. Sulfuric acid and amberlyst-H⁺ catalyzed condensation reactions of renewable keto acids with paraformaldehyde: synthesis of a new dispiro bis-lactone ring system 2,9,13-trioxadispiro[4.1.4.3]-tetradecane-3,6,10-trione, *RSC Adv.* 2017, 7, 23917.
29. Juárez P., López-Aguado C., Paniagua M., Melero J.A., Mariscal R., Morales G.: Self-condensation of levulinic acid into bio-jet fuel precursors over acid zeolites: Elucidating the role of nature, strength and density of acid sites, *Appl Catal A Gen*, 2022, 631, 118480.

30. Paniagua M., Cuevas F., Morales G., Melero J.A.: Sulfonic Mesostructured SBA-15 Silicas for the Solvent-Free Production of Bio-Jet Fuel Precursors via Aldol Dimerization of Levulinic Acid, *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9, 5952.
31. Amarasekara A.S., Wiredu B., Grady T.L., Garcia Obregon R., Margetić D.: Solid acid catalyzed aldol dimerization of levulinic acid for the preparation of C10 renewable fuel and chemical feedstocks, *Catalysis Communications*, 2019, 6.
32. Li Z., Zhang J., Nielsen M.M., Wang H., Chen C., Xu J.: Efficient C-C Bond Formation between Two Levulinic Acid Molecules to Produce C10 Compounds with the Cooperation Effect of Lewis and Brønsted Acids, *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6, 5708.

REAKCJA DIMERYZACJI KWASU LEWULINOWEGO WOBEC KWASOWYCH KATALIZATORÓW

Streszczenie

Paliwa transportowe pozyskiwane są głównie z konwencjonalnych paliw kopalnych, sektor ten odpowiada za około jedną czwartą światowych emisji gazów cieplarnianych. W szczególności paliwa do silników odrzutowych stanowią około 6% produktów rafinacji ropy naftowej i 2% całkowitej emisji gazów cieplarnianych. W 2016 r. w Unii Europejskiej na podstawie danych emisyjności transportów wykazano, że lotnictwo jest drugim pod względem emisji CO₂ środkiem transportu po ruchu drogowym. W celu zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych dla zrównoważonej przyszłości, wiele krajów przyjmuje różne kluczowe polityki i środki zaradcze. Stąd zaawansowane biopaliwa okazują się niezbędne w trudnym do dekarbonizacji transporcie lotniczym, aby osiągnąć założone cele, takie jak te zawarte w nowym programie klimatycznym UE 2030. Dimery kwasu lewulinowego, który jest otrzymywany na skalę światową z przeróbki biomasy, a dokładniej ligninocelulozy (odpady przemysłu papierniczego lub włókienniczego), mogą być wykorzystane do produkcji biopaliw, w tym biopaliw odrzutowych.

Słowa kluczowe: biomasa, kwas lewulinowy, dimeryzacja, kondensacja, katalizator kwasowy.

LEVULINIC ACID DIMERIZATION REACTION IN THE PRESENCE OF ACID CATALYSTS

Abstract

Transport fuels are mainly sourced from conventional fossil fuels, a sector responsible for around a quarter of the world's greenhouse gas emissions. Jet fuels in particular account for around 6% of refined petroleum products and 2% of total greenhouse gas emissions. In 2016, in the European Union, based on transport emissivity data, it was shown that aviation is the second most CO₂-emitted mode of transport after road traffic. To reduce greenhouse gas emissions for a sustainable future, many countries adopt various key policies and countermeasures. Therefore, advanced biofuels turn out to be essential in air transport which is difficult to decarbonise and to achieve the assumed goals, such as those included in the new EU climate program 2030. Levulinic acid dimers, which are obtained on a global scale from the processing of biomass (e.g. from waste from the paper or textile industry) can be used to produce biofuels, including jet biofuels.

Keywords: biomass, levulinic acid, dimerization, condensation, acid catalyst.

Anna WOJTACHA¹, Marek OPIELA²,

WPLYW ODKSZTAŁCENIA PLASTYCZNEGO NA POSTAĆ KRZYWYCH PRZEMIAN AUSTENITU PRZECHŁODZONEGO W NOWO OPRACOWANEJ STALI WIELOFAZOWEJ

1. Wprowadzenie

Jedną z najbardziej dynamicznie rozwijających się grup stopów na osnowie żelaza są stale wielofazowe, charakteryzujące się połączeniem miękkich i twardych składników strukturalnych, co powoduje, że ich końcowe własności mechaniczne są kształtowane podobnie jak w przypadku materiałów kompozytowych, w których jedna faza stanowi osnowę, a druga jest wzmocnieniem materiału. Okres ostatnich 20 lat to intensywnie rozwijane projekty badawcze dotyczące wysokowytrzymałych taśm stalowych przeznaczonych do zastosowań motoryzacyjnych. Od kilkunastu lat obserwuje się zainteresowanie stalami o mikrostrukturze wielofazowej, o potencjalnym zastosowaniu na okuwki matrycowe o dużej wytrzymałości i odporności na pękanie, również w warunkach obciążeń udarowych, a także dużej wytrzymałości w warunkach obciążeń zginająco-skręcających. Wytworzone z tych stali odkuwki powinny charakteryzować się także obniżoną masą z minimalnymi dodatkami technologicznymi oraz niskimi kosztami produkcji [1-5].

Największy potencjał w zakresie sprostania wymogom jakościowym odkuwek charakteryzujących się jednocześnie wysoką wytrzymałością, odpornością na pękanie i wytrzymałością zmęczeniową mają stale wielofazowe z austenitem szczątkowym. Obecność austenitu jako fazy o największej plastyczności spośród wszystkich składników strukturalnych umożliwia jednocześnie zwiększenie wytrzymałości i ciągliwości stali wielofazowych. Brak występowania węglików w mikrostrukturze stali wielofazowych na odkuwki

¹ Anna.Wojtacha@polsl.pl, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska.

² Marek.Opiela@polsl.pl, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska.

uzyskuje się dzięki podwyższonemu stężeniu krzemu, który opóźnia wydzielanie się cementytu w ferrycie bainitycznym [6-13].

Podstawą projektowania technologii obróbki cieplno-plastycznej, a w szczególności profili temperaturowo-czasowych kilkietapowego chłodzenia odkuwek z temperatury końca kucia jest znajomość wykresów przemian fazowych austenitu przechłodzonego. Przy czym klasyczne wykresy CTP_c mają ograniczoną przydatność do opracowania warunków chłodzenia odkuwek. Większe znaczenie techniczne mają wykresy przemian austenitu przechłodzonego odkształconego plastycznie. Przykładowo w pracach [14, 15] przedstawiono wyniki badań wpływu odkształcenia plastycznego na postać krzywych CTP_c stali zawierającej 0,2% C, 1,6% Mn, 0,9% Si oraz mikrodotatki Nb i Ti o stężeniu 0,035% i 0,023% odpowiednio. Odkształcenie plastyczne austenitu przed rozpoczęciem przemian fazowych spowodowało powiększenie obszaru zatoki ferrytycznej oraz wyraźne podwyższenie temperatury początku tej przemiany, niezależnie od szybkości chłodzenia. Zaobserwowano także niewielkie obniżenie temperatury początku przemiany bainitycznej. Podobne zagadnienia dotyczące oddziaływania odkształcenia plastycznego na mikrostrukturę i postać krzywych CTP_c były prezentowane w pracach [16-22].

Wiedza o stalach wielofazowych przeznaczonych na odkuwki jest wciąż znikoma. Do tej pory nie opracowano optymalnych parametrów obróbki plastycznej na gorąco oraz profili chłodzenia zapewniających efektywne połączenie wszystkich wymienionych cech materiałowych, przy akceptowalnym koszcie wytwarzania. Celem pracy jest zbadanie wpływu odkształcenia plastycznego na postać krzywych przemian fazowych austenitu przechłodzonego nowo opracowanej stali wielofazowej z mikrodotatkami Ti i V, przeznaczonej do wytwarzania odkuwek metodą obróbki cieplno-plastycznej.

2. Materiał i metodyka badań

Skład chemiczny analizowanej stali przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Skład chemiczny analizowanej stali, [% mas.]

C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ti	V
0,175	1,87	1,02	0,014	0,020	0,028	0,218	0,031	0,022

Zródło: [opracowanie własne]

Wlewki w postaci prętów o średnicy 30 mm i długości 400 mm wytopiono w laboratoryjnym piecu indukcyjnym typu VEM I20 e. Skład chemiczny wlewków oznaczono przy użyciu optycznego spektrometru emisyjnego ze wzbudzeniem jarzeniowym LECO GDS500A. Obecność w stali Si o stężeniu ok. 1% zapobiega wydzielaniu się węglików podczas przemiany bainitycznej, natomiast węgiel będzie dyfundował do austenitu i sprzyjał jego stabilizacji

termicznej. W celu umocnienia i rozdrobnienia struktury do stali wprowadzono mikrodotatki Ti i V.

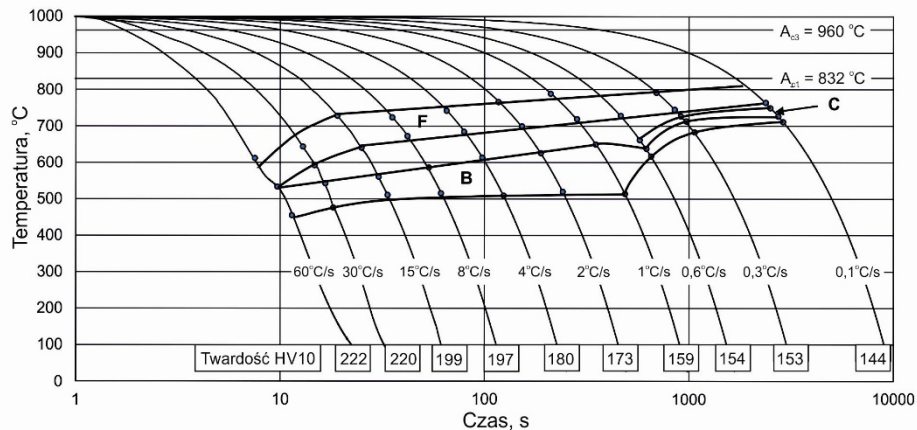
Badania dylatometryczne realizowano przy użyciu dylatometru Bahr 805 A/D wyposażonego w głowicę pomiarową typu LVDT. Grzanie próbek w dylatometrze realizowano metodą indukcyjną, przy wykorzystaniu generatora o częstotliwości 250 kHz. Nagrzewanie oraz wytrzymanie izotermiczne próbek w zadanej temperaturze prowadzono w próżni. Chwilowe odchyłki temperatury od zadanej wartości nie przekraczały $\pm 1^\circ\text{C}$. Pomiar temperatury prowadzono za pomocą termoelementu typu S PtRh 10-Pt w postaci drutu o średnicy 0,1 mm. Próbkę do badań dylatometrycznych o średnicy 4 mm i długości 10 mm nagrzewano z szybkością 3°C/s do temperatury 1000°C , wytrzymywano w tej temperaturze przez 300 s, a następnie chłodzono do temperatury otoczenia z szybkością w zakresie od 60°C/s do $0,1^\circ\text{C/s}$. Natomiast w celu wyznaczenia wpływu odkształcenia plastycznego na postać krzywych CTP_c próbki odkształcano w temperaturze 1000°C , stosując 50% stopień gniotu i szybkość odkształcenia 1s^{-1} , a następnie chłodzono w tym samym zakresie szybkości co próbki nieodkształcone plastycznie.

Badania i analizę wyników przeprowadzono zgodnie z normą ASTM A1033-04 [23] z zastosowaniem techniki przykładania stycznej do krzywej dylatacyjnej w pobliżu początku i końca przemiany. W celu identyfikacji struktury produktów przemian austenitu przechłodzonego próbki po badaniach dylatometrycznych poddano analizie metalograficznej na mikroskopie świetlnym Observer.Z1m oraz na mikroskopie skaningowym SUPRA 25. Po wytrawieniu próbek w nitalu, badania struktury prowadzono na zglądach poprzecznych techniką obserwacji w polu jasnym. Na próbkach zmierzono twardość HV10 metodą Vickersa przy obciążeniu 98 N.

3. Wyniki badań

Przeprowadzone badania dylatometryczne pozwoliły na wyznaczenie kinetyki przemian fazowych austenitu przechłodzonego nowo opracowanej stali. Na podstawie przeprowadzonego eksperymentu wyznaczono temperatury A_{c1} i A_{c3} , które wynoszą odpowiednio 833°C i 960°C .

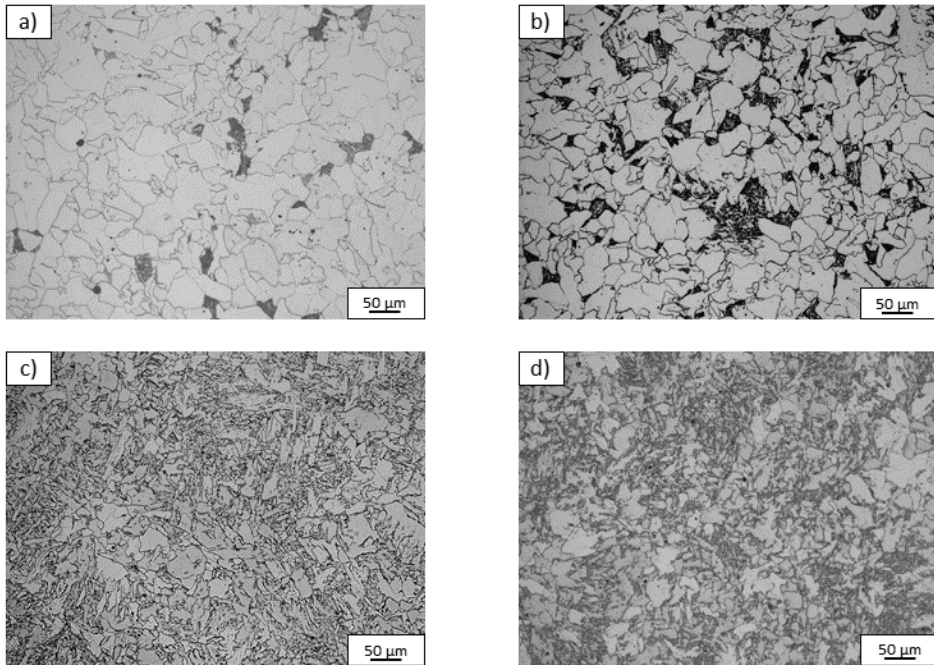
Wykres CTP_c przemian austenitu przechłodzonego nowo opracowanej stali zawierającej 0,17% C, 1,87% Mn, 1% Si, 0,22% Mo, 0,031% Ti oraz 0,022% V, przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Wykres CTPc przemian austenitu przechłodzonego [opracowanie własne]

Fig. 1. CTPc diagram of supercooled austenite transformations [own study]

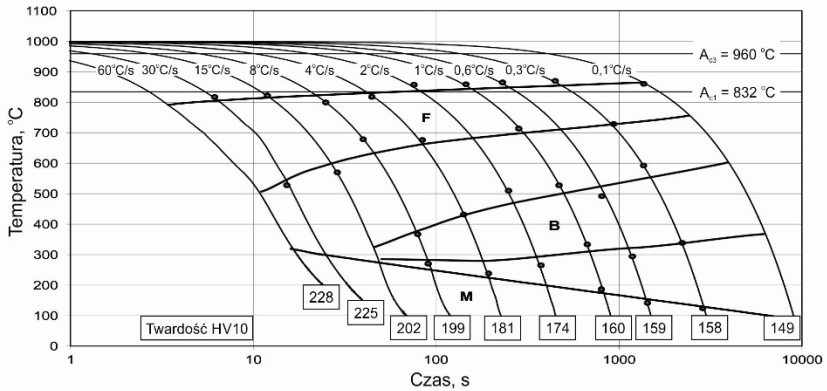
Zgodnie z danymi zestawionymi na rys. 1 w zakresie szybkości chłodzenia od $0,1^\circ\text{C/s}$ do 60°C/s stal ma strukturę złożoną głównie z ferrytu i bainitu. Wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia zwiększa się udział bainitu, przy jednoczesnym zmniejszaniu się udziału ferrytu. Niezależnie od szybkości chłodzenia w strukturze stali nie ujawniono obecności perlitu. Należy to tłumaczyć wysokim stężeniem krzemu, który opóźnia tworzenie się tego składnika strukturalnego. Mikrostruktury otrzymane przy wybranych szybkościach chłodzenia przedstawiono na rys. 2. Przeprowadzone pomiary twardości wykazały, że najniższą twardość (144 HV10) wykazuje próbka chłodzona z szybkością $0,1^\circ\text{C/s}$. Przy najmniejszych szybkościach chłodzenia wzrost twardości jest niewielki, co jest wynikiem jedynie rozdrobnienia struktury. Następnie, gdy udział bainitu się zwiększa, również twardość ulega zwiększeniu. Największą twardość – około 222 HV10 – wykazuje próbka chłodzona z szybkością 60°C/s .



Rys. 2. Struktury stali otrzymane po chłodzeniu próbek z szybkością: (a) 0,1°C/s, (b) 1°C/s, (c) 8°C/s, (d) 60°C/s [opracowanie własne]

Fig. 2. Steel structures obtained after cooling the samples at the rate: (a) 0.1 C/s, (b) 1 C/s, (c) 8 C/s, (d) 60 C/s [own study]

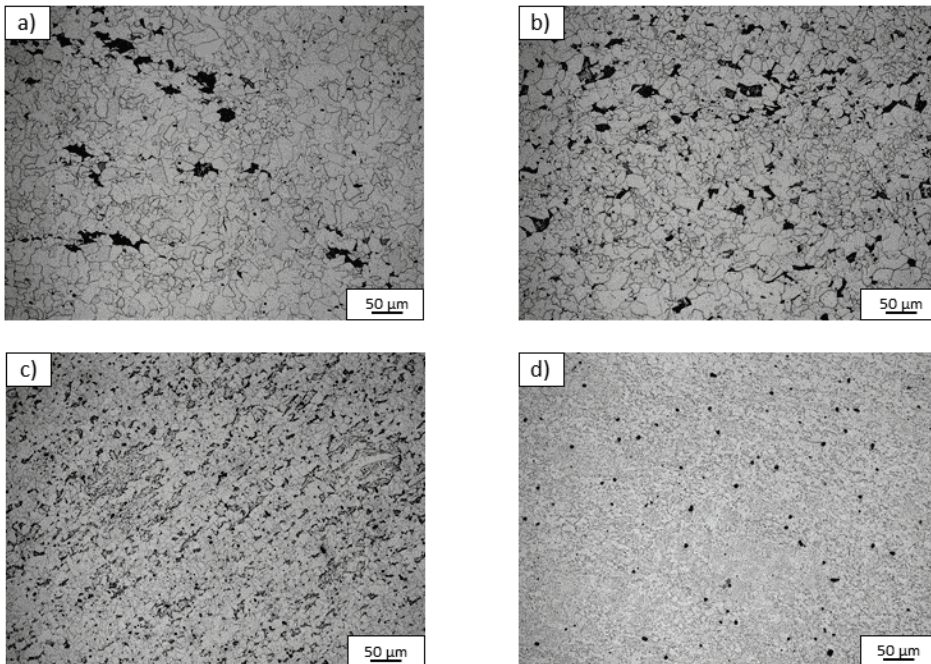
Wykres przemian austenitu przechłodzonego, odkształconego plastycznie w temperaturze 1000°C przedstawiono na rys. 3. Stal ma stosunkowo niską temperaturę M_s , wynoszącą 330°C. W zakresie szybkości chłodzenia od 0,1°C/s do 15°C/s stal ma mikrostrukturę ferrytyczno-bainityczną o zwiększającym się udziale bainitu wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia w tym zakresie. Zastosowanie dwóch największych szybkości chłodzenia, tj. 30°C/s i 60°C/s gwarantuje uzyskanie mikrostruktury złożonej z ferrytu i znikomego udziału martenzytu. Odkształcenie plastyczne próbek przed ich chłodzeniem spowodowało rozdrobnienie struktury względem próbek nieodkształconych plastycznie. Twardość próbek chłodzonych bezpośrednio po odkształceniu plastycznym w temperaturze austenitowania zwiększa się od 149 HV10 dla szybkości chłodzenia 0,1°C/s do 228 HV10 – dla szybkości chłodzenia 60°C/s.



Rys. 3. Wykres OCTPc przemian austenitu przechłodzonego, odkształconego plastycznie [opracowanie własne]

Fig. 3. Graph of OCTPc transformations of supercooled plastically deformed austenite [own study]

Wzrost twardości próbek w zakresie szybkości chłodzenia od $0,1^{\circ}\text{C/s}$ do 15°C/s jest wynikiem rozdrobnienia mikrostruktury i zwiększającego się w niej udziału bainitu. Wyniki analizy metalograficznej przedstawione na rys. 4. potwierdzają wyniki pomiarów twardości.



Rys. 4. Struktury stali otrzymane po chłodzeniu próbek z temperatury odkształcenia z szybkością: (a) $0,1^{\circ}\text{C/s}$, (b) 1°C/s , (c) 8°C/s , (d) 60°C/s [opracowanie własne]

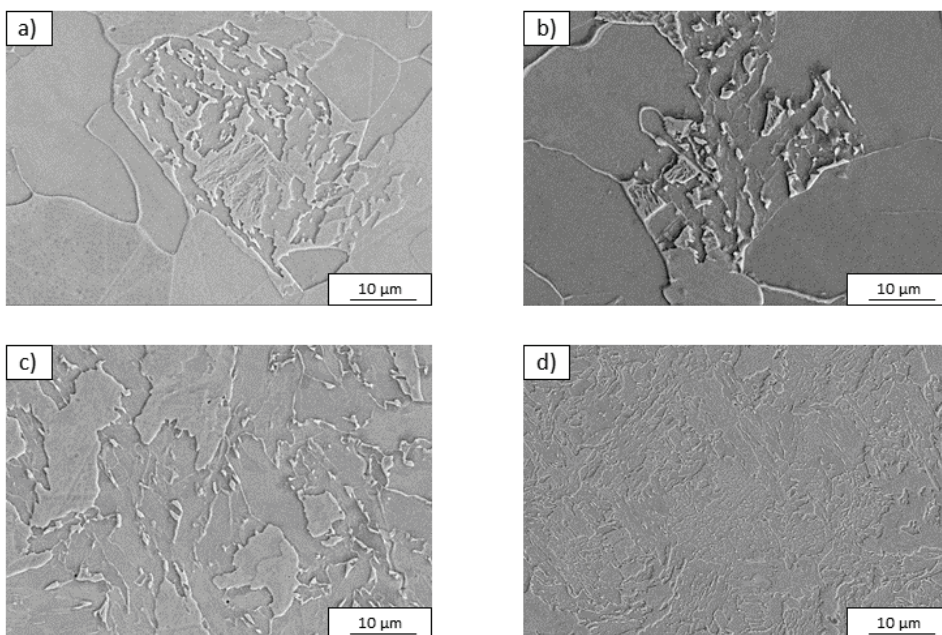
Fig. 4. Steel structures obtained after cooling the samples from the deformation temperature at the rate: (a) $0,1^{\circ}\text{C/s}$, (b) 1°C/s , (c) 8°C/s , (d) 60°C/s [own study]

4. Podsumowanie

Wyniki badań kinetyki przemian austenitu przechłodzonego nieodkształconego plastycznie wskazują (rys. 1.), że dla szybkości chłodzenia w zakresie od $0,1^{\circ}\text{C/s}$ do 1°C/s główną fazą w mikrostrukturze jest ferryt, z niewielką zawartością bainitu ziarnistego (na zdjęciach występuje jako ciemniejsza faza). Obecność bainitu ziarnistego można zidentyfikować przy większym powiększeniu, tak jak na rys. 5. Według Song i in. [24], tworzenie bainitu ziarnistego jest związane z wysoką temperaturą, małymi szybkościami chłodzenia, dużym gradientem aktywności węgla oraz dużymi szybkościami dyfuzji węgla. To powoduje pojawienie się obszarów ubogich w węgiel, które będą następnie wzbogacone w węgiel. Podczas chłodzenia prowadzi to do tworzenia się większych ziaren ferrytu, pomiędzy którymi znajdują się bogate w węgiel wyspy austenitu. Wyspy te ostatecznie rozkładają się na ferryt i cementyt, z niewielką zawartością austenitu szczątkowego. Do tego samego wniosku doszli Qiao i in. [25], badając stal o wysokiej wytrzymałości. Zauważyli, że podczas przekształcania austenitu w bainit mogą powstawać dwa różne typy bainitu. Jeden jest wynikiem tworzenia się i wzrostu ferrytu w sposób równoosiowy z obszarów austenitu ubogich w węgiel (bainit ziarnisty). Drugi jest formowany równoległe do siebie w kilku preferowanych orientacjach, co prowadzi do powstania osnowy poprzez łączenie listew ferrytycznych (ferryt bainityczny). W badanej stali występuje pierwszy rodzaj bainitu. Jest to zgodne z wynikami badań dylatometrycznych, na podstawie których można zaobserwować tworzenie się osnowy ferrytycznej, wydzielanie węglików oraz tworzenie bainitu. Ponadto Zhao i in. [26] podali, że bainit ziarnisty tworzy się w stosunkowo wysokich temperaturach. To wyjaśnia, dlaczego powstawanie bainitu ziarnistego w przypadku analizowanej stali miało miejsce w temperaturze ok. 700°C . Przy szybkościach chłodzenia 8°C/s i wyższych w mikrostrukturze stali dominuje bainit. Dodatkowo wzrost szybkości chłodzenia sprzyja rozdrobnieniu struktury.

Wyniki badań z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej przedstawiono na rys. 5. Jak wykazano wcześniej, mikrostruktura składa się głównie z ferrytu. Jednak przy szybkościach chłodzenia $0,1^{\circ}\text{C/s}$ i 1°C/s widoczna jest również obecność lokalnej mieszaniny różnych faz pomiędzy ziarnami ferrytu. Rysunki 5a i 5b przedstawia mieszaninę, którą stanowi bainit ziarnisty, wraz z bardzo małą ilością wysp martenzytyczno-austenitycznych i austenitu szczątkowego. Stabilizacja austenitu szczątkowego jest wynikiem jego wzbogacenia w węgiel podczas tworzenia bainitu. Wysoka zawartość Si zapobiega tworzeniu się cementytu w trakcie przemiany bainitycznej. Według Kozeschnika i Bhadeshii [27] krzem ogranicza swobodną zmianę energii przemiany, co istotnie opóźnia wydzielanie się cementytu w stali. Podobne wyniki uzyskali Suzuki i in. [28] oraz Caballero i in. [29]. Przy wyższej szybkości chłodzenia (1°C/s) bainit ziarnisty jest bardziej równomiernie rozłożony. Mikrostruktura stali podczas chłodzenia z szybkością 8°C/s (rys. 5c)

i 60°C/s (rys. 5d) składa się z ferrytu, ferrytu bainitycznego i niewielkiej ilości austenitu szczątkowego na granicach ziaren i pomiędzy listwami bainitycznymi. Dla szybkości chłodzenia 8°C/s bainit przybiera bardziej blokowy kształt, który można również określić jako bainit ziarnisty.



Rys. 5. Mikrostruktury uzyskane po chłodzeniu próbek z szybkością: a) $0,1^{\circ}\text{C/s}$, b) 1°C/s , c) 8°C/s , d) 60°C/s [opracowanie własne]

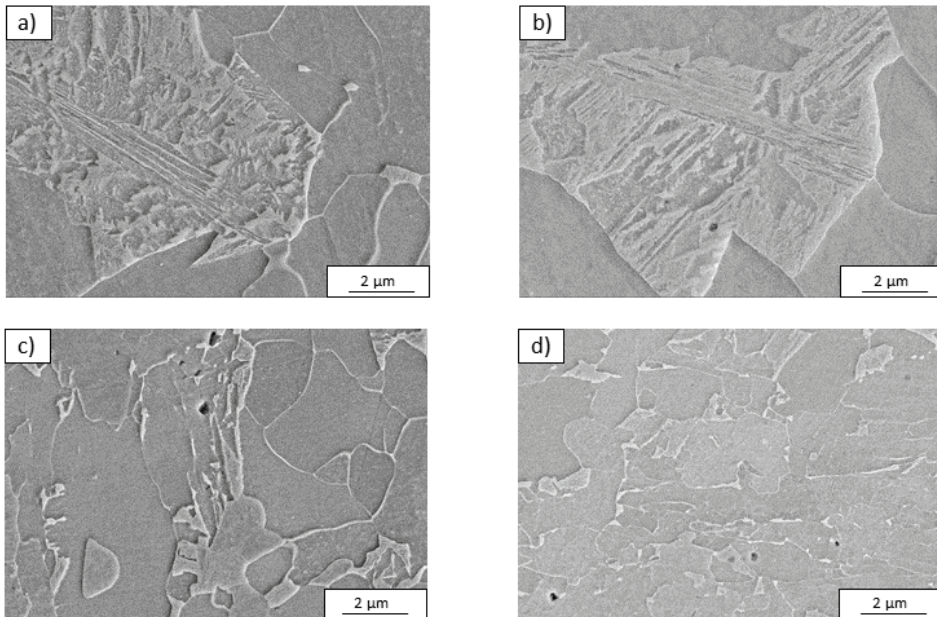
Fig. 5. Microstructures obtained after cooling the samples at the rate of: a) 0.1 C/s , b) 1 C/s , c) 8 C/s , d) 60 C/s [own study]

Mikrostruktury próbek poddanych odkształceniu plastycznemu przed przemianą, a następnie chłodzeniu z szybkością w zakresie od $0,1^{\circ}\text{C/s}$ do 60°C/s przedstawiono na rys. 6. Jak wynika z tego rysunku odkształcenie plastyczne spowodowało wyraźne rozdrobnienie mikrostruktury. Podobnie jak w przypadku próbek nieodkształconych plastycznie mikrostrukturę stanowi głównie ferryt oraz lokalnie bainit ziarnisty, wyspy martenzytyczno-austenityczne i austenit szczątkowy lokujący się głównie na granicach ziarn i pomiędzy listwami bainitycznymi.

Analizując wykres CTP_c przemian fazowych austenitu przechłodzonego odkształconego plastycznie (rys. 3), można zauważyć wyraźne przesunięcie zatoki przemiany ferrytycznej w lewo, tj. w kierunku krótszego czasu w porównaniu z granicami tej przemiany fazowej austenitu przechłodzonego nieodkształconego plastycznie (rys. 1). Stwierdzono ponadto, że odkształcenie plastyczne próbek przed ich kontrolowanym chłodzeniem powoduje istotne podwyższenie temperatury początku przemiany $\gamma \rightarrow \alpha$. Na przykład, temperatura początku przemiany $\gamma \rightarrow \alpha$ dla skrajnych szybkości chłodzenia, tj. $0,1^{\circ}\text{C/s}$

i 60°C/s wynosi 810°C i 607°C , podczas gdy temperatury początku tej przemiany po wcześniejszym odkształceniu plastycznym próbek dla wskazanych szybkości chłodzenia wynoszą odpowiednio 843°C i 799°C . Wykazana różnica dotycząca temperatury początku przemiany $\gamma \rightarrow \alpha$ dla obu przypadków zwiększa się wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia.

Odształcenie plastyczne próbek przed ich kontrolowanym chłodzeniem spowodowało także wyraźne poszerzenie obszaru zatoki przemiany ferrytycznej oraz istotne obniżenie temperatury początku przemiany bainitycznej. Podobne efekty uzyskano w pracach [14, 15], przedmiotem których były badania wpływu odkształcenia plastycznego na postać wykresów CTP_c przemian austenitu przechłodzonego stali wielofazowej o podobnym składzie chemicznym. Próbki po austenitowaniu w temperaturze 1100°C przez 300 s były odkształcane plastycznie z tą samą szybkością i z takim samym stopniem gniotu co analizowana stal. Odształcenie plastyczne próbek z 50% stopień gniotu i szybkością odkształcenia wynoszącą 1s^{-1} spowodowało przesunięcie przemiany ferrytycznej do krótszego czasu. Ponadto wykazano zwiększenie obszaru zatoki przemiany ferrytycznej wraz z podwyższeniem temperatury początku przemiany $\gamma \rightarrow \alpha$ oraz obniżenie temperatury początku przemiany bainitycznej. Zbliżone wyniki badań uzyskano w pracy [30].



Rys. 6. Mikrostruktury uzyskane po odkształceniu plastycznym i następnym chłodzeniu próbek z szybkością: a) $0,1^{\circ}\text{C/s}$, b) 1°C/s , c) 8°C/s , d) 60°C/s [opracowanie własne]

Fig. 6. Microstructures obtained after plastic deformation and subsequent cooling of the samples at the rate of: a) 0.1 C/s , b) 1 C/s , c) 8 C/s , d) 60 C/s [own study]

Odształcenie plastyczne austenitu spowodowało wzrost gęstości dyslokacji i umocnienie w wyniku rozdrobnienia ziarn, czego potwierdzeniem jest wyższa twardość próbek chłodzonych z tą samą szybkością w porównaniu z twardością próbek nieodkształconych plastycznie.

5. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwoliły na ocenę wpływu odształcenia plastycznego i szybkości chłodzenia na postać krzywych CTP_c przemian austenitu przechłodzonego nowo opracowanej stali. Odształcenie plastyczne próbek w temperaturze 1000°C przed ich kontrolowanym chłodzeniem w zakresie szybkości od 0,1°C/s do 60°C/s powoduje:

- wyraźne przesunięcie do krótszego czasu przemiany $\gamma \rightarrow \alpha$,
- powiększenie obszaru zatoki przemiany ferrytycznej,
- podwyższenie temperatury początku przemiany $\gamma \rightarrow \alpha$, niezależnie od zastosowanej szybkości chłodzenia,
- obniżenie temperatury początku przemiany bainitycznej,
- rozdrobnienie struktury i wzrost twardości.

Postać krzywych CTP_c przemian austenitu przechłodzonego w pełni predysponuje badaną stal do wytwarzania odkuwek o strukturze wielofazowej metodą obróbki cieplno-plastycznej.

Bibliografia

1. Calderón I.D., Calvillo R., Lara A.: Effect of microstructure on fatigue behavior of advanced high strength steels produced by quenching and partitioning and the role of retained austenite, *Materials Science & Engineering A*, 641, 2015, s. 215-224.
2. Garcia-Mateo C., Morales-Rivas L., Caballero F.G., Milbourn D., Sourmail T.: Vanadium effect on a medium carbon forging steel, *Metals*, 6, 6, 130, 2016, s. 1-12.
3. Guhui G., Baoxiang Z., Cheng C., Ping Z.: Very high cycle fatigue behaviors of bainite/martensite multiphase steel treated by quenching-partitioning-tempering process, *International Journal of Fatigue*, 92, 2016, s. 203-210.
4. Uthaisangsuk V., Prah U., Bleck W.: Modelling of damage and failure in multiphase high strength DP and TRIP steels, *Engineering Fracture Mechanics*, 487, 2008, s. 445-455.

5. Zaefferer S., Ohlert J., Bleck W.: A study of microstructure, transformation mechanisms and correlation between microstructure and mechanical properties of a low alloyed TRIP steel, *Acta Materialia*, 52, 2004, s. 2765-2778.
6. Gramlich A., Emmrich R., Bleck W.: Austenite reversion tempering-annealing of 4 wt.% manganese steels for automotive forging application, *Metals*, 9, 575, 2019, s. 1-10.
7. Keul C., Wirths V., Bleck W.: New bainitic steel for forgings, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 12, 2012, s. 119-125.
8. Li Q., Huang X., Huang W.: Strain hardening behavior and deformation characteristic of multiphase microstructure in a medium-carbon quenching and partitioning bainitic steel, *Materials Science & Engineering A*, 707, 2017, s. 199-206.
9. Siodlak D., Lotter U., Kawalla R., Schwich V.: Modelling of the mechanical properties of low alloyed multiphase steels with retained austenite taking into account strain-induced transformation, *Steel Research International*, 79, 2008, s. 776-783.
10. Sugimoto K., Hojo T., Kobayashi J.: Critical assessment of TRIP-aided bainitic ferrite steels, *Materials Science and Technology*, 33, 17, 2017, s. 2005-2009.
11. Sugimoto K., Hojo T., Srivastava A.K.: An Overview of fatigue strength of case-hardening TRIP-aided martensitic steels, *Metals* 8, 355, 2018, s. 1-19.
12. Sugimoto K., Hojo T., Mizuno Y.: Torsional fatigue strength of newly developed case hardening TRIP-aided steel, *Metals*, 7, 375, 2017, s. 1-13.
13. Sugimoto K., Hojo T., Srivastava A.K.: Low and medium carbon advanced high-strength forging steels for automotive applications, *Metals*, 9, 1263, 2019, s. 1-14.
14. Grajcar A., Opiela M.: Influence of plastic deformation on CCT-diagrams of low-carbon and medium-carbon TRIP-steels, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 29, 1, 2008, s. 71-78.
15. Grajcar A., Opiela M.: Diagrams of supercooled austenite transformations of low-carbon and medium-carbon TRIP-steels, *Archives of Materials Science and Engineering*, 32, 2008, s. 13-16.
16. Bräutigam-Matus K., Altimiaro G., Salinas A., Flores A., Goodwins F.: Experimental determination of continuous cooling transformation (CCT) diagrams for dual-phase steels from the intercritical temperature range, *Metals*, 8, 9, 674, 2018, s. 1-16.
17. Cedeño P., Cruz R., Gutierrez E.J., Gonzalez P.G.: Use of TTT and CCT phase transformation diagrams for manufacturing route design of advanced high strength steels, *Dyna, Ingeniería e Industria*, 93, 2018, s. 325-331.

18. Contreras A., López A., Gutierrez E.J., Fernández B., Salinas A., Deaquino R., Badolla A., Saldana R., Reyes I., Aguilar J., Cruz R.: An approach for the design of multiphase advanced high-strength steels based on the behavior of CCT diagrams simulated from the intercritical temperature range, *Materials Science & Engineering A*, 772, 138708, 2020, s. 1-9.
19. Grajcar A., Zalecki W., Kuziak R.: Designing of cooling conditions for Si-Al microalloyed TRIP steel on the basis of DCCT diagrams, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 45, 2, 2011, s. 115-124.
20. Kawulok P., Podolínský P., Kajzar P., Schindler I., Kawulok R., Ševčák V., Opéla P.: The influence of deformation and austenitization temperature on the kinetics of phase transformations during cooling of high-carbon steel, *Archives of Metallurgy and Materials*, 63, 4, 2018, s. 1743-1748.
21. Lu J., Yu H., Duan X., Song Ch.: Investigation of microstructural evolution and bainite transformation kinetics of multi-phase steel, *Materials Science & Engineering A*, 774, 138868, 2020, s. 1-10.
22. Olasolo M., Uranga P., Rodriguez-Ibabe J.M., López B.: Effect of austenite microstructure and cooling rate on transformation characteristics in a low carbon Nb-V microalloyed steel, *Materials Science and Engineering A*, 528, 6, 2011, s. 2559-2569.
23. ASTM A1033-04, In standard practice for quantitative measurement and reporting of hypoeutectoid carbon and low-alloy steel phase transformations, ASTM International: West Conshohocken, USA.
24. Song W., Lei M., Wan M., Huang C.: Continuous cooling transformation behavior and bainite transformation kinetic of 23CrNi3Mo carburized steel, *Metals*, 11, 1, 48, 2021, s. 1-12.
25. Qiao Z.X., Liu Y.C., Yu L.M., Gao Z.M.: Formation mechanism of granular bainite in a 30CRNi3MoV steel, *Journal of Alloys Compounds*, 475, 1-2, 2009, s. 560-564.
26. Zhao H., Palmiere E.J.: Influence of cooling rate on the grain-refining effect of austenite deformation in a HSLA steel, *Materials Characterization* 158, 109990, 2019, s. 1-12.
27. Kozeschnik E., Bhadeshia H.K.D.H.: Influence of silicon on cementite precipitation in steels, *Materials Science and Technology*, 24, 3, 2008, s. 343-347.
28. Suzuki T., Ono Y., Miyamoto G., Furuhashi T.: Effects of Si and Cr on bainite microstructure of medium carbon steels, *ISIJ International*, 50, 2010, s. 1476-1482.
29. Caballero F.G., Bhadeshia H.K.D.H.: Very strong bainite, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 8, 2004, s. 251-257.
30. Opiela M., Zalecki W., Grajcar A.: Influence of plastic deformation on CCT-diagrams of new-developed microalloyed steel. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 51(2), 2012, 78-89.

WPLYW ODKSZTAŁCENIA PLASTYCZNEGO NA POSTAĆ KRZYWYCH PRZEMIAN AUSTENITU PRZECHŁODZONEGO W NOWO OPRACOWANEJ STALI WIELOFAZOWEJ

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu odkształcenia plastycznego oraz warunków chłodzenia na postać krzywych CTPc, mikrostrukturę i twardość nowo opracowanej stali wielofazowej przeznaczonej na odkuwki matrycowe. Wyznaczono krzywe przemian austenitu przechłodzonego nieodkształconego plastycznie oraz odkształconego plastycznie stali zawierającej 0,175% C, 1,87% Mn, 1,0% Si, 0,22% Mo oraz mikrododatki 0,031% Ti i 0,022% V. Badania dylatometryczne przeprowadzono przy użyciu dylatometu Bahr 805 A/D. Próbki austenitizowano w temperaturze 1000°C, a następnie chłodzono z szybkością w zakresie od 0,1°C/s do 60°C/s. W celu wyznaczenia wpływu odkształcenia plastycznego na postać krzywych CTPc, próbki odkształcano w temperaturze austenitizowania, stosując 50% stopień gniotu. Badania wykazały, że odkształcenie plastyczne stali przed rozpoczęciem przemian fazowych powoduje wyraźne powiększenie zakresu przemiany ferrytycznej, przesuwając temperaturę początku tej przemiany do wyższej temperatury w całym zakresie szybkości chłodzenia. Wykazano ponadto, że próbki odkształcone plastycznie w temperaturze austenitizowania mają większą twardość w porównaniu z próbkami nieodkształconym plastycznie chłodzonymi z tą samą szybkością.

Słowa kluczowe: przemiana fazowa, wykres CTPc, wykres OCTPc, stale wielofazowe.

INFLUENCE OF PLASTIC DEFORMATION ON THE SHAPE OF TRANSFORMATION CURVES OF SUPERCOOLED AUSTENITE IN THE NEWLY DEVELOPED MULTI-PHASE STEEL

Abstract

The paper presents the results of research on the influence of plastic deformation and cooling conditions on the form of CCT curves, microstructure and hardness of the newly developed multiphase steel intended for die forgings.

Transformation curves of supercooled, non-deformed and plastically deformed austenite steel containing 0,175% C, 1,87% Mn, 1,0% Si, 0,22% Mo and micro-additions 0,031% Ti and 0,022% V were determined. Dilatometric tests were carried out using a Bahr dilatometer 805 A/D. The samples were austenitized at 1000°C and then cooled at rates ranging from 0.1°C/s to 60°C/s. In order to determine the influence of plastic deformation on the form of CCT curves, the samples were deformed at the austenitizing temperature, applying a 50% degree of deformation. The research has shown that plastic deformation of steel before the beginning of phase transformations causes a significant increase in the range of ferritic transformation, shifting the temperature of the beginning of this transformation to a higher temperature in the whole range of cooling rate. Moreover, it has been shown that the samples plastically deformed at the austenitizing temperature show higher hardness compared to the samples not plastically deformed, cooled at the same rate.

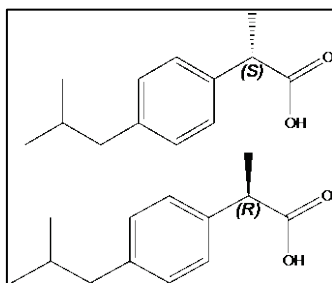
Keywords: phase transformation, CCT-diagram, DCCT-diagram, multi-phase steels.

Anna WOLNY¹

ROZDZIAŁ KINETYCZNY RACEMATU IBUPROFENU PRZEZ ENZYMATYCZNĄ ESTRYFIKACJĘ

1. Wprowadzenie

Racemat ibuprofenu zaliczany jest do leków niesteroidowych przeciwzapalnych, przeciwgorączkowych i przeciwbólowych. Jego działanie polega na redukcji syntezy prostaglandyn w obszarze zapalenia, które mają właściwości prozapalne [1]. Co więcej, ibuprofen zaliczany jest do leków przeciwzakrzepowych, a jego długotrwałe stosowanie zmniejsza ryzyko choroby Alzheimera [2]. Ze względu na obecność chiralnego atomu węgla w cząsteczce ibuprofenu występuje on w postaci racematu (rys.1), czyli mieszaniny enancjomerów (1:1, mol) (*S*)/(*R*)-ibuprofenu. Aktywną biologicznie formą o właściwościach przeciwzapalnych jest (*S*)-ibuprofen, natomiast (*R*)-ibuprofen może doprowadzać do intensyfikacji bólu, a jego długotrwałe stosowanie może powodować choroby układu krążenia [3]. Udowodniono także, że stosowanie czystego (*S*)-ibuprofenu powoduje jego szybsze lecznicze działanie niż racematu oraz zmniejsza ryzyko występowania efektów ubocznych u pacjentów. Dlatego izolacja (*S*)-ibuprofenu z jego mieszaniny racemicznej (*S*)/(*R*)-ibuprofenu ma istotne znaczenie.



Rys. 1. Struktury (*S*)/(*R*)-ibuprofenu [opracowanie własne]

Fig. 1. Structures of (*S*)/(*R*)-ibuprofen [own study]

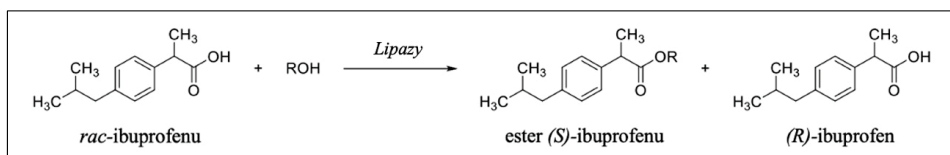
¹ anna.wolny@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rch5/>.

Opracowano kilka metod pozwalających na wyodrębnienie aktywnego enancjomeru z mieszaniny racemicznej ibuprofenu:

- rozdział kinetyczny racematu przez estryfikację,
- rozdział kinetyczny racematu przez hydrolizę,
- krystalizacja diastereoizomerów,
- chromatografia cieczowa z użyciem chiralnych kolumn.

2. Rozdział kinetyczny mieszaniny racemicznej ibuprofenu

Metodą rozdzielającą mieszaniny racemiczne i mającą największy wdrożeniowy potencjał jest rozdział kinetyczny, który wykorzystuje różnice w szybkościach reakcji enancjomerów w obecności selektywnego katalizatora [4]. Kluczowym czynnikiem w rozdziale kinetycznym racematów jest wysoce selektywny katalizator, który pozwoli na konwersje tylko jednego izomeru. Parametrem obrazującym selektywność przereagowania do jednego z enancjomerów jest enancjoselektywność. Do wysoce selektywnych katalizatorów zaliczane są m.in. enzymy. Enzymy są to substancje białkowe, które umożliwiają przeprowadzanie procesów w łagodnych warunkach z wysoką enancjo-, regio- i chemoselektywnością. Ich zastosowanie niesie za sobą pewne ograniczenia, ponieważ są one wrażliwe na temperaturę, ciśnienie, zmiany pH i rozpuszczalniki organiczne [5]. Rysunek 2 obrazuje schemat enzymatycznego rozdziału kinetycznego enancjomerów ibuprofenu przez estryfikację. W literaturze wykazano zastosowanie wielu preparatów enzymatycznych w tym procesie (tab.1).



Rys. 2. Schemat enzymatycznego rozdziału racematu ibuprofenu przez estryfikację [opracowanie własne na podstawie [6]]

Fig. 2. Scheme of the enzymatic separation of the ibuprofen racemate by esterification [own study based on [6]]

Tabela 1

Zastosowanie enzymów w rozdziale kinetycznym racematu ibuprofenu

Enzym	Forma enzymu	Warunki reakcji	Wskaźniki technologiczne
Lipaza A z <i>Candida antarctica</i>	Natywna	Propan-1-ol (1:1), 2,2,4-trimetylopentan, 40°C, 7 h	$\alpha=65\%$, $ee=27\%$
Lipaza A z <i>Candida antarctica</i>	Natywna	Dodekan-1-ol (1:1), brak rozpuszczalnika, 70°C	$\alpha=60\%$, $ee=95\%$

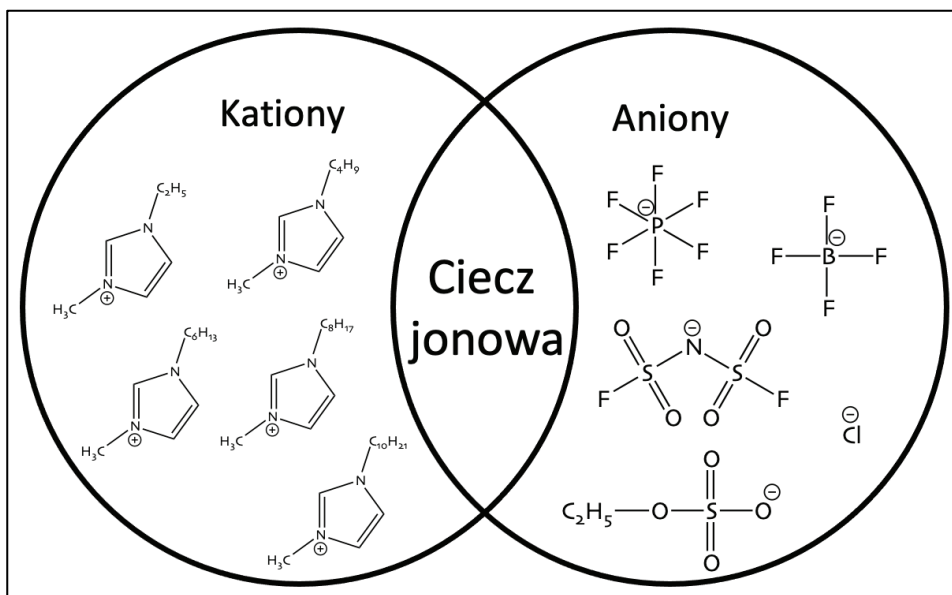
cd. tabeli 1

Lipaza z <i>Rhizomucor miehei</i>	Natywna	Butan-1-ol (1:1), 37°C, 72 h, a) Cykloheksan, b) 2,2,4-trimetylopentan, c) Heksan, d) Heptan, e) Toluen	a) $\alpha=66\%$, $ee=99\%$ b) $\alpha=75\%$, c) $\alpha=73\%$ d) $\alpha=45\%$, e) $\alpha=55\%$
Lipaza z <i>Rhizomucor miehei</i>	Natywna	Butan-1-ol (1:1,9) 2,2,4-trimetylopentan, 35°C, 120h	$\alpha=45,5\%$, $ee=93,9\%$
Lipaza z <i>Rhizomucor miehei</i>	Natywna	Octan-1-ol (1:1), Cykloheksan, 37°C, 72 h	$\alpha=34\%$, $ee=50\%$
Lipaza z <i>Aspergillus Niger</i>	Natywna	Propan-1-ol (1:3), 2,2,4-trimetylopentan, 35°C, 168h	$\alpha=48\%$, $ee=79,1\%$
Enzym	Forma enzymu	Warunki reakcji	Wskaźniki technologiczne
Lipaza B z <i>Candida antarctica</i>	Immobilizowana	Etanol (1:7,1), brak rozpuszczalnika, 45°C, 48 h	$\alpha=62\%$, $ee=50\%$
Lipaza B z <i>Candida antarctica</i>	Immobilizowana	Propan-1-ol (1:1), 2,2,4-trimetylopentan, 35°C, 54 h	$\alpha=64\%$, $ee=83\%$
Lipaza B z <i>Candida antarctica</i>	Immobilizowana	Propan-1-ol (1:1), 2,2,4-trimetylopentan+[BMIM]PF ₆ (1:1), 35°C, 54 h	48 h, $\alpha=35\%$, $ee=24\%$
Lipaza B z <i>Candida antarctica</i>	Immobilizowana	Dodekan-1-ol (1:0,75), brak rozpuszczalnika, 70°C, 48 h	$\alpha=49\%$, $ee=97\%$
Lipaza z <i>Candida rugosa</i>	Natywna	Metanol (1:2), oktano, 30°C, 200 h	$\alpha=45,4\%$
Lipaza z <i>Candida rugosa</i>	Natywna	Propan-1-ol (1:3), a) 2,2,4-trimetylopentan, b) 2,2,4-trimetylopentan/ [BMIM]PF ₆ (1:1), c) [BMIM]PF ₆ , 35°C, 48 h	a) $\alpha=42\%$, $ee=35\%$ b) $\alpha=48\%$, $ee=60\%$ c) $\alpha=30\%$, $ee=38\%$
Lipaza z <i>Candida rugosa</i>	Natywna	Butan-1-ol, 2,2,4-trimetylopentan, 40°C	$\alpha=50\%$, $ee=95,3\%$
Lipaza z <i>Candida rugosa</i>	Immobilizowana	Propan-1-ol (1:1), 2,2,4-trimetylopentan, 30°C, 192 h, nośnik: SiO ₂	$\alpha=40\%$, $ee=75,3\%$
Lipaza z <i>Candida rugosa</i>	Immobilizowana	Butan-1-ol, 2,2,4-trimetylopentan, 37°C, 47 h, nośnik: polipropylen	$\alpha=51\%$, $ee=93\%$
Lipaza z <i>Candida rugosa</i>	Immobilizowana	Propan-1-ol, a) 2,2,4-trimetylopentan, b) [BMIM]PF ₆ , c) [BMIM]BF ₄ , 25°C, 120 h, nośnik: żywica oktylowa	a) $\alpha=15,5\%$, b) $\alpha=31\%$ c) $\alpha=27,1\%$

Źródło: [opracowanie własne na podstawie [6]]

Na podstawie tabeli 1 można zauważyć, że enzymy, które były najczęściej stosowane w rozdziale kinetycznym racematu ibuprofenu należą do grupy lipaz. Lipazy są najczęściej stosowanymi enzymami w reakcjach estryfikacji, hydrolizy, transestryfikacji i alkoholizy [7]. W zależności od rodzaju lipazy może ona katalizować estryfikację w kierunku estru (*S*)-ibuprofenu lub estru (*R*)-ibuprofenu. Lipazy z *Candida rugosa* oraz *Rhizomucor miehei* katalizują konwersję (*S*)-enancjomeru, natomiast Lipaza B z *Candida antarctica* katalizuje konwersję (*R*)-enancjomeru. W przypadku otrzymania (*S*)-estru ibuprofenu konieczna jest jego następcza hydroliza w celu uzyskania (*S*)-ibuprofenu. W enzymatycznym rozdziale kinetycznym ibuprofenu stosowano takie alkohole jak metanol, etanol, propanol, butanol oraz oktanol. Najczęściej wybieranymi alkoholami były propanol oraz butanol, ponieważ według doniesień literaturowych alkohole o krótszych łańcuchach często powodowały szybszą dezaktywację enzymów. Najbardziej preferowanym medium reakcyjnym okazał się 2,2,4-trimetylopentan, ciecz jonowa heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([BMIM]PF₆), a także równomolowa mieszanina tych rozpuszczalników. Użycie cieczy jonowej miało na celu nie tylko polepszyć rozpuszczalność reagentów, ale także zwiększyć aktywność enzymu, a co za tym idzie polepszyć konwersję (α) oraz enancjoselektywność (*ee*) w procesie.

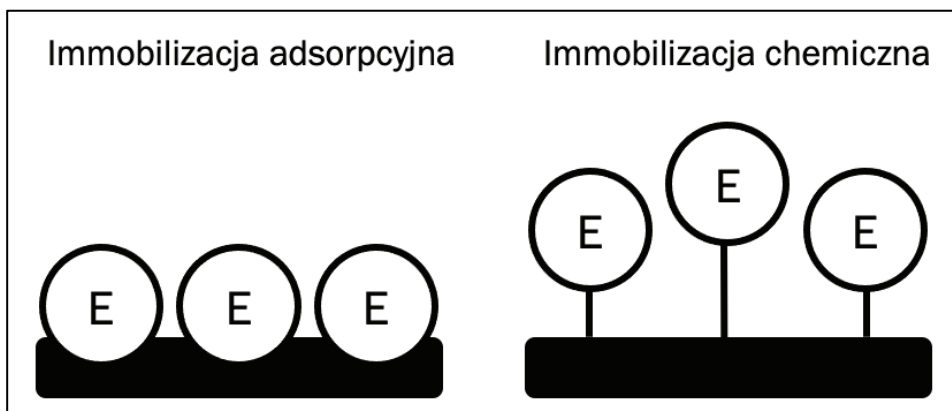
Według wielu doniesień literaturowych enzymy zwiększają swoją aktywność w obecności cieczy jonowych. Ciecze jonowe to organiczne sole o temperaturze topnienia poniżej 100°C. Ze względu na możliwość doboru kationu i anionu można projektować ich właściwości w zależności od potencjalnego zastosowania [8, 9]. Imidazoliowe ciecze jonowe stabilizują aktywną konformację enzymów i chronią je przed dezaktywacją. Na rysunku 3 przedstawiono struktury cieczy jonowych stosowanych w stabilizacji enzymów. Wpływ cieczy jonowych na stabilizację biokatalizatorów jest złożony i zależy od wielu czynników [10, 11]. Cieczami jonowymi, dla których osiągnięto najlepsze parametry technologiczne w rozdziale kinetycznym mieszaniny racemicznej ibuprofenu, są heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy oraz tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy.



Rys. 3. Struktury cieczy jonowych stosowanych w stabilizacji enzymów [opracowanie własne na podstawie [10]]

Fig. 3. The structures of ionic liquids used in the stabilization of enzymes [own study based on [10]]

W rozdziale kinetycznym racematu ibuprofenu przez estryfikację stosowano nie tylko enzymy w formie natywnej, ale także w formie immobilizowanej. Przykładami przytoczonymi w tabeli było zastosowanie immobilizowanej lipazy z *Candida rugosa* oraz lipazy B z *Candida antarctica*. Immobilizacja polega na adsorpcyjnym osadzeniu enzymu lub jego chemicznym przywiązaniu do stałej matrycy (rys. 4). Nośnikami używanymi pod immobilizację enzymów były m.in. krzemionka, polimery oraz żywice akrylowa i oktylowa. Proces immobilizacji umożliwia heterogenizację homogenicznego preparatu enzymatycznego oraz stabilizuje białko podczas reakcji chemicznej. Heterogeniczny katalizator można łatwo oddzielić od mieszaniny reakcyjnej oraz zawrócić do kolejnego cyklu reakcyjnego, co jest zgodne z ideą zrównoważonego rozwoju.



Rys. 4. Zobrazowanie immobilizacji adsorpcyjnej i chemicznej enzymu [opracowanie własne]

Fig. 4. Process of enzyme adsorption and chemical immobilization [own study]

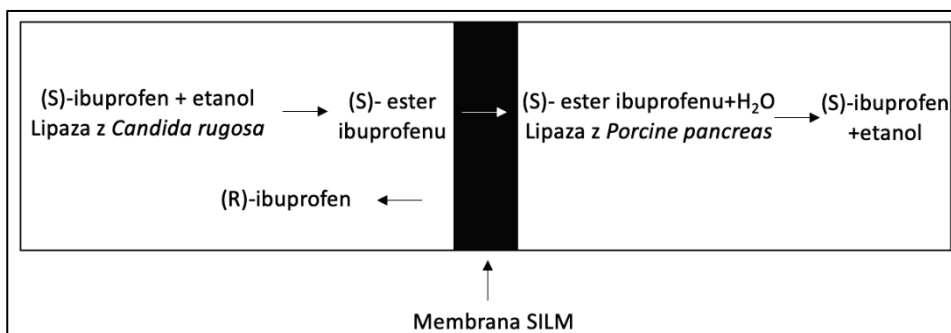
Z przedstawionych w tabeli 1 przykładów warto także wyróżnić połączenie immobilizacji enzymu na stałej matrycy oraz zastosowanie cieczy jonowej jako rozpuszczalnika. Takie rozwiązanie ma duży potencjał w enzymatycznym rozdziale kinetycznym racematu ibuprofenu ze względu na nałożenie się efektów stabilizacyjnych, które niesie za sobą immobilizacja oraz użycie cieczy jonowej. Dodatkowo heterogeniczny biokatalizator można wydzielić przez filtrację i ponownie użyć w procesie.

3. Rozdział kinetyczny racematu ibuprofenu w reaktorach membranowych

Reaktory membranowe są rodzajem reaktorów przepływowych, w których substraty dostarczane są w sposób ciągły, a produkt oddzielany przez membranę. Rozwiązanie to jest szczególnie przydatne, gdy rozpuszczalność substratu i produktu różni się, gdyż po obu stronach membrany można zastosować dwa różne rozpuszczalniki. Enzym jako katalizator może krążyć w układzie lub być unieruchomiony na membranie.

W enzymatycznym rozdziale kinetycznym racematu ibuprofenu przez estryfikację zastosowano materiał typu SILM (*supported ionic liquid membrane*). SILM to system składający się z porowatego nośnika impregnowanego cieczą jonową. W wodnym roztworze racematu ibuprofenu i etanolu, lipaza z *Candida rugosa* umożliwia selektywne otrzymanie (*S*)-estru ibuprofenu, który następnie selektywnie dyfunduje przez SILM. Membrana umożliwia dyfuzję tylko (*S*)-estru ibuprofenu zatrzymując (*R*)-ibuprofen po drugiej stronie membrany. W kolejnym etapie (*S*)-ester ibuprofenu jest hydrolizowany do (*S*)-ibuprofenu w obecności lipazy z *Porcine pancreas*,

otrzymując czysty preparat [6]. Schemat procesu estryfikacji i hydrolizy z zastosowaniem membrany SILM obrazuje rysunek 5.



Rys. 5. Zobrazowanie enzymatycznego rozdzielania kinetycznego racematu ibuprofenu przez estryfikację z zastosowaniem SILM i następczą hydrolizę [opracowanie własne na podstawie [6]]

Fig. 5. Illustration of the enzymatic kinetic resolution of the ibuprofen racemate by esterification with the use of SILM and subsequent hydrolysis [own study based on [6]]

Inny przykład zastosowania polimerowej membrany w rozdzielaniu kinetycznym racematu ibuprofenu – lipaza z *Candida rugosa* została zaadsorbowana na membranie, a nie krążyła swobodnie w układzie. Immobilizacji dokonano bezpośrednio po wytworzeniu membrany. Racemat ibuprofenu oraz etanol umieszczono po jednej stronie membrany i w wyniku reakcji chemicznej otrzymano (*S*)-ester ibuprofenu. Otrzymany ester dyfundował przez membranę, gdzie po drugiej jej stronie został zhydrolizowany w obecności lipazy z *Porcine pancreas* do (*S*)-ibuprofenu [12].

4. Zalety stosowania biokatalizatorów w przemyśle chemicznym

Zastosowanie enzymów jako katalizatorów w rozdzielaniu kinetycznym racematu ibuprofenu nie jest nieuzasadnione. Wiele przedsiębiorstw chemicznych, w tym koncerny farmaceutyczne, decyduje się na rozwój swoich procesów w kierunku czystych technologii i zamienia konwencjonalne katalizatory na enzymy. Zastosowanie enzymów w procesach chemicznych niesie za sobą wiele korzyści, takich jak:

- wysoka chemo-, regio-, enancjoselektywność,
- wzrost szybkości prowadzonych reakcji chemicznych,
- duża selektywność procesu gwarantuje mniejszą liczbę produktów ubocznych, a zarazem mniej odpadów,

- wrażliwość enzymów na wysoką temperaturę, ciśnienie, zmienne pH środowiska reakcji oraz organiczne rozpuszczalniki powodują, że procesy prowadzone są w łagodnych warunkach,
- łagodne warunki prowadzenia procesów zwiększają bezpieczeństwo pracy na instalacjach,
- procesy chemiczne stają się bardziej przyjazne dla środowiska zgodnie z ideą „green chemistry” [13-16].

Ze względu na liczne zalety, które niesie za sobą biokataliza, enzymy jako katalizatory są stosowane w procesach technologicznych na całym świecie. W tabeli 2 przedstawiono zastosowania enzymów w przemyśle.

Tabela 2

Zastosowanie enzymów w przemyśle

Enzym	Substrat - produkt	Zastosowanie	Skala produkcji	Lit.
Lipaza z <i>Candida antarctica</i>	Chiralne alkohole - Enancjomer danego alkoholu	Synteza farmaceutyków	Kilka t/rok	[17]
Lipaza z <i>Candida antarctica</i>	Racemat maślanu glicydyłu - (S)-tosylan glicydyłowy	Synteza β -blokerów	Kilka t/rok	[17]
Lipaza z <i>Candida antarctica</i>	Racemat 1-fenyletoaminy - Chiralne aminy	Synteza farmaceutyków, barwników	Kilka t/rok	[18]
Lipaza z <i>Porcine pancrease</i>	Racemat kwasu 2-halopropionowego - Herbicydy fenoksypropionowe	Synteza środków chwastobójczych	0,1 t/rok	[18]
Lipaza z <i>Candida rugosa</i>	Benzoesan mentylu - Mentol	Synteza farmaceutyków, kosmetyków, produktów spożywczych, perfum	-	[19]

Źródło: [opracowanie własne na podstawie [17-19]]

5. Podsumowanie

Rozdział mieszanin racemicznych stanowi jedną z istotniejszych ścieżek syntezy substancji aktywnych biologicznie mających zastosowanie w farmacji. Ibuprofen jako jeden z najpopularniejszych leków przeciwzapalnych i przeciwbólowych również występuje w postaci racematu, i – jak wspomniano we wprowadzeniu – powinien być rozdzielany w celu zmniejszenia efektów

ubocznych jego stosowania oraz zwiększenia efektywności działania leku. Metodą na rozdział racematu ibuprofenu o największym potencjale jest rozdział kinetyczny, wykorzystujący różnice w szybkościach reakcji enancjomerów wobec selektywnego biokatalizatora. Doniesienia literaturowe wskazują szerokie zastosowanie w tym celu lipaz, przede wszystkim lipazy z *Candida rugosa* oraz lipazy B z *Candida antarctica*. W rozdziale kinetycznym racematu ibuprofenu szczególną uwagę zwraca wykorzystanie immobilizowanych enzymów. Unieruchomienie biokatalizatora na nośniku umożliwia jego łatwą separację z mieszaniny reakcyjnej oraz ponowne wykorzystanie w procesie. Przemysł chemiczny jako jedną z najistotniejszych ścieżek rozwoju ma na celu opracowywanie lub modernizowanie istniejących już technologii pod kątem zmniejszania negatywnego wpływu procesów chemicznych na środowisko naturalne. Z tego względu opracowywanie nowoczesnych technologii membranowych lub heterogenizacja procesu rozdziału kinetycznego racematu ibuprofenu ma szczególne znaczenie.

Bibliografia

1. Mazaleuskaya L.L., Theken K.N., Gong L., Thorn C.F., FitzGerald G.A., Altman R.B., Klein T E.: PharmGKB summary, Pharmacogenetics and Genomics, 2015.
2. Pinnen F., Sozio P., Cacciatore I., Cornacchia C., Mollica A., Iannitelli A., Di Stefano A.: Ibuprofen and Glutathione Conjugate as a Potential Therapeutic Agent for Treating Alzheimer's Disease. *Archiv Der Pharmazie*, 2010.
3. Evans A.M.: Comparative Pharmacology of S(+)-Ibuprofen and (RS)-Ibuprofen. *Clinical Rheumatology*, 2001.
4. Fazlena H., Kamaruddin A.H., Zulkali M.M.D.: Dynamic kinetic resolution: alternative approach in optimizing S-ibuprofen production. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2005.
5. Minter S D.: Enzyme stabilization and immobilization. *Methods and protocols.*, Humana Press, 2017.
6. Jose C., Toledo M.V., Briand L.E.: Enzymatic kinetic resolution of racemic ibuprofen: past, present and future, *Crit. Rev. Biotechnol.*, 2016.
7. Lason E., Ogonowski J.: Lipaza – charakterystyka, zastosowanie, sposoby immobilizacji, *CHEMIK*, 2010.
8. Vekariya R.L.: A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. *J. Mol. Liq.*, 2017.
9. Greer A.J., Jacquemin J., Hardacre C.: Industrial Applications of Ionic Liquids. *Molecules* 2020.
10. Wolny A., Chrobok A.: Ionic Liquids for Development of Heterogeneous Catalysts Based on Nanomaterials for Biocatalysis. *Nanomaterials*, 2021.

11. Szelwicka A., Chrobok A.: Methods for increasing activity and stability of enzymes in processes carried out in presence of ionic liquids. *Przem. Chem.*, 2018.
12. El-Feky H.H., Cano-Odena A., Gumi T.: Facile synthesis of porous monolithic membrane microdevice, *J Membr Sci*, 2013.
13. Sheldon R.A.: The E factor 25 years on: The rise of green chemistry and sustainability. *Green Chem.*, 2017.
14. Sheldon R.A., Woodley, J.M.: Role of biocatalysis in sustainable chemistry. *Chem. Rev.*, 2018.
15. Editorial, Expanding biocatalysis for a sustainable future, *Nature Catalysis*, 2020.
16. Bell E.L., Finnigan W., France S.P. et al.: Biocatalysis, *Nat Rev Methods Primers*, 2021.
17. Bezborodov A.M., Zagustina N.A.: Lipases in catalytic reactions of organic chemistry, *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2014.
18. ChiralVision, Chiral Technology: Industrial Biocatalists, *Biocatalysis with Standard Hydrolytic Bulk Enzymes*, Speciality Chemical Magasin, 2007.
19. Gatfield I.L., Hilmer J.M., *Eur. Patent no. 1223223 A1*, 2002.

ROZDZIAŁ KINETYCZNY RACEMATU IBUPROFENU PRZEZ ENZYMATYCZNĄ ESTRYFIKACJĘ

Streszczenie

Ibuprofen znany jako popularny lek przeciwbólowy, przeciwgorączkowy i przeciwzapalny występuje w postaci dwóch enancjomerów z czego tylko (S)-ibuprofen wykazuje aktywność biologiczną. (R)-ibuprofen może powodować różne dolegliwości, dlatego ważne jest opracowanie skutecznej i prostej metody separacji enancjomerów. Metodą separacji racematu ibuprofenu, mającą największy potencjał rozwoju, jest rozdział kinetyczny przez estryfikację wobec katalizatora enzymatycznego. Wysoka enancjoselektywność procesu oraz konwersja to parametry, do których powinni dążyć naukowcy. W niniejszej publikacji przedstawiono dotychczasowe dokonania (na podstawie dostępnej literatury) w enzymatycznym rozdziale kinetycznym racematu ibuprofenu przez estryfikację.

Słowa kluczowe: ibuprofen, racemat, biokataliza.

KINETIC RESOLUTION OF IBUPROFEN RACEMATE BY ENZYMATIC ESTERIFICATION

Abstract

Ibuprofen, known as a popular anti-inflammatory drug, which treats pain, exists in the form of two enantiomers, of which only (S)-ibuprofen is biologically active. (R)-ibuprofen can cause a variety of side effects, so it is important to develop an efficient and simple method for separation of ibuprofen's enantiomers. The method for separation of the ibuprofen racemate, which has great development potential is kinetic resolution by esterification in presence of an enzymatic catalyst. High enantioselectivity of the process and high conversion are parameters that scientists should looking for. This publication presents the achievements in the enzymatic kinetic resolution of the ibuprofen racemate by esterification based on the available literature.

Keywords: ibuprofen, racemate, biocatalysis.

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice
tel. (32) 237-13-81, faks (32) 237-15-02
www.wydawnictwopolitechniki.pl

UIW 48600

Sprzedaż i Marketing
tel. (32) 237-18-48
wydawnictwo_mark@polsl.pl

Sprawy wydawnicze
tel. (32) 237-13-81
wydawnictwo@polsl.pl

Ark. wyd. 24

e-wydanie
Monografia 956



ISBN 978-83-7880-857-2

Monografia 956

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
44-100 Gliwice, ul. Akademicka 5
tel.(32) 237-13-81, faks (32) 237-15-02
www.wydawnictwopolitechniki.pl

Dział Sprzedaży i Reklamy

tel.(32) 237-18-48

e-mail: wydawnictwo_mark@polsl.pl